Untersuchungen

über die

Stereoisomerie $\alpha\beta$ - ungesättigter Ketone

aus der

Kondensation von Citronellal mit Aceton.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ROLAND HAECKER

aus BISSINGEN-ENZ (Württbg.)

ÉDITIONS „ALSATIA" SAINT-LOUIS - 1931

Untersuchungen

über die

Stereoisomerie $\alpha\beta$ - ungesättigter Ketone

aus der

Kondensation von Citronellal mit Aceton.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ROLAND HAECKER

aus BISSINGEN-ENZ (Württbg.)

ÉDITIONS „ALSATIA" SAINT-LOUIS - 1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 11. November 1930.

Professor Dr. H. Zörnig
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINER MUTTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

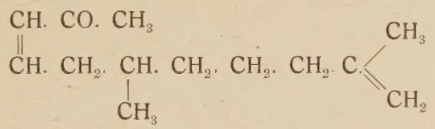
https://archive.org/details/IA41544313_0121

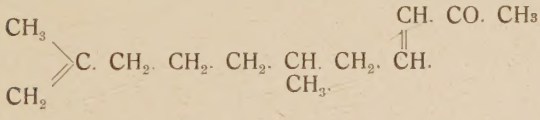
THEORETISCHER TEIL

Vor geraumer Zeit haben Rupe und Lotz[1]) die Kondensation von Citronellalaldehyd mit Aceton in alkalischem Medium beschrieben. Das Kondensat wurde dabei als einheitliches Citronellalaceton angenommen vom Sdp. 142—144,5° unter 14 mm Druck. Die Ausbeute wurde als «schlecht» bezeichnet. Die gleichen Autoren haben auch die Bildung eines Semicarbazid-Semicarbazons vom Smp. 167° festgestellt (dies. Lit.).

Fast gleichzeitig treffen wir auf das Citronellalaceton nur noch in der Patentliteratur, wo es von Haarmann und Reimer[2]) als Anhang zu ihrem Jononpatent, ebenfalls als einheitlicher Körper von denselben Eigenschaften beschrieben wird.

Wir gingen nun daran, dieses ungesättigte Keton näher zu untersuchen und stellten fest, dass hier nicht e i n Keton, sondern deren zwei vorliegen, und dass diese beiden Isomeren nicht strukturisomer sind, sondern stereoisomer :

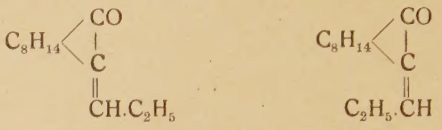
1) 

2) 

Untersuchungen über raumisomere Aethylenketone sind erst wenige ausgeführt. Die erste Arbeit dürfte die von Rupe und Courvoisier[3]) gewesen sein, welche Autoren — ausgehend von den Methylencampher-alkyl-essigsäureestern — durch Verseifung ungesättigte Ketone erhielten, die in zwei Formen auftreten konnten und deren optische Aktivität eine genaue Untersuchung möglich machte.

[1]) Rupe und Lotz, B. 36, III. 2796 (1903).
[2]) Haarmann und Reimer, D. R. P. 75 120 od. Friedl. III. 891.
[3]) Helv. VI. (1923), 1049.

Es konnte besonders beim Aethyl-methylcampher das Auftreten von zwei Formen genau nachgewiesen werden, welche zweifellos der Cis- und der Trans-Form angehören :



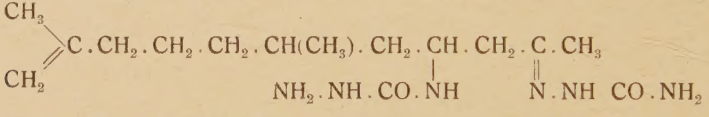
Die optische Drehung der beiden Körper zeigte sehr grosse Differenzen.

Viel später — erst 1929 — haben R. Locquin und R. Heilmann[1]) stereoisomere Aethylenketone dargestellt. Auch für diese konnte die Cis-trans-Isomerie bewiesen werden. — Es wird später noch darauf zurückzukommen sein.

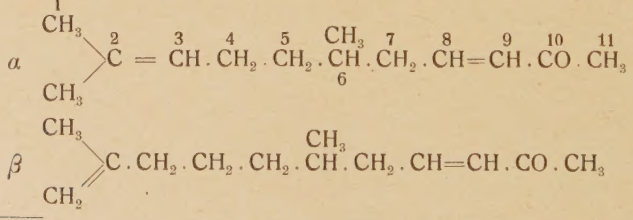
Unsere Ketone unterscheiden sich ziemlich in ihren Derivaten, im Siedepunkt und im optischen Drehvermögen. Der Sdp. der Ketone liegt unter 10 mm Druck bei

Keton I	Keton II
132°	152°

Wie aus der Synthese zu erwarten war, sind beide Ketone α, β-ungesättigte Verbindungen, denn sie geben beide mit zwei Mol Semicarbazid-Chlorhydrat genau dasselbe Semicarbazid-Semicarbazon vom Smp. 164—165°. Dadurch ist die Struktur-Identität vollkommen bewiesen, da nur α, β -ungesättigte Ketone Semicarbazid-Semicarbazone liefern können :[2])



Das gleiche Semicarbazid-Semicabazon liefert auch die Mischfraktion — so ist es ziemlich klar, dass Rupe und Lotz schon denselben Körper in Händen hatten. — Es kommt nun allerdings noch eine Komplikation hinzu, nämlich dadurch, dass das Citronellal selbst in zwei Formen auftritt, welche Strukturisomer sind und als α- und β-Form bezeichnet werden :



[1]) C. (1930) I. 1456 und Bull. Soc. Chim. Fr. (4) 45, 1112.

[2]) S. auch Rupe und Schlochoff, B. 36, 4379 (1903); Rupe und Kessier, B. 42, 4503 (1909).

Die Resultate unserer Oxydationsversuche zeigen, dass beide Formen in der Tat vorhanden waren und zwar überwiegend die β-Form. Aber diese doppelte Bindung hat mit der Stereoisomerie nichts zu tun. Dem Einwand, der gemacht werden könnte, dass die von uns gefundene Isomerie lediglich auf dem Vorhandensein dieser zweiten Doppelbindung beruht und also keine Stereoisomerie wäre, kann dadurch begegnet werden, dass die spez. Drehungen unserer beiden Ketone sehr verschieden sind. Das kann nur auf die von uns angenommene Konfiguration zurückgeführt werden, weil die Doppelbindung am C-Atom *2* nicht den geringsten Einfluss auf das optische Drehungsvermögen ausüben kann. Die Entfernung ist viel zu gross.[1])

Hier sei zunächst auch auf Folgendes hingewiesen: Bei der Kondensation von Citronellal mit Aceton entsteht stets zuerst — was früher nicht beachtet wurde — ein adolartiges Oxyketon, ein Ketol, das aber durch Destillation nicht rein zu erhalten war, da es beständig Wasser abspaltete. Um das ungesättigte Keton daraus ganz rein zu erhalten, benützten wir mit Erfolg die Destillation mit einer Spur Jod. Der Siedepunkt des Oxyketons lag ungefähr bei 165° (10 mm). Das Vorhandensein der beiden Doppelbindungen konnte ausser durch die Ergebnisse der Oxydation auch noch durch quantitative Bromtitration, durch den Verbrauch von Kaliumpermanganat und durch die quantitative Absättigung mit Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung nachgewiesen werden.

Es gelang nicht, die beiden Ketone durch Spaltung von Derivaten rein darzustellen, doch hatten wir das beste Ergebnis mit der Fraktionierung mittels der von uns benützten Kugelkolonne nach Willstätter und besonders der ausgezeichneten Spiralkolonne nach Widmer (Lit. siehe Exp. Teil). Letztere, womöglich gepaart mit einem Thermoregulator — destilliert wohl sehr langsam, aber auf eine derart exakte Weise, wie es mit den besten Claisenkolonnen mit Raschigringen nicht möglich war.

Welches von den beiden Ketonen der cis-Form und welches der trans-Form entspricht, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Ganz sicher ist, dass das höher siedende Keton sehr labil ist und beim wiederholten Destillieren allmählich in das niedriger siedende Keton übergeht, so dass wir von ihm nur eine kleine Menge in reinem Zustand erhalten konnten. Diese Umlagerung ist anscheinend nicht reversibel. Wir sind deshalb geneigt, dem Keton II die cis-Form zuzuteilen.

---

[1]) Die Konstanten meines Citronellals stimmen übrigens mit dem von Dœuvre gefundenen überein: Siehe J. Dœuvre, C. (1930) I. 1455 und Bull. soc. ch. Fr. (4) 45, 1098 ff.

In neuester Zeit haben C. Paal und H. Schiedewitz[1]) gezeigt, dass Cis-Verbindungen der Aetylenreihe bei der katalytischen Hydrierung rascher hydriert werden als die trans-Verbindungen. Wir können uns hier kein Urteil erlauben, da die Menge unserer cis-Form eine zu geringe war.

Nachträglich ist mir der Verdacht aufgestiegen, ob die so rasche Umlagerung Keton I ⟶ Keton II während der Vakuumdestillation nicht noch durch das Hinzufügen einer Spur Jod (zwecks Wasserabspaltung) beschleunigt wurde. Ist doch die freiwillige Umlagerung durch Anwesenheit von Kontaktsubstanzen bei solchen Isomeren eine bekannte Tatsache. Die Maleinsäure ist auch hier wieder einmal ein klassisches Beispiel: ihre Ester lagern sich durch Spuren von Jod vollständig in Fumarsäureester um.[2])

Derivate der beiden Ketone.

Wie schon erwähnt, geben alle Fraktionen dasselbe Semicarbazid-Semicarbazon vom Smp. 164—165°, das sich durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren nicht spalten lässt.

a) Einwirkung von Hydroxylamin.

Die beiden Ketone gaben zwei verschiedene Einwirkungsprodukte mit Hydroxylamin. Oelige Körper, die vollkommen unzersetzt destillieren:

Keton I lieferte einen solchen mit dem Siedepunkt 162° bei 10 mm.

Keton II lieferte einen solchen mit dem Siedepunkt 172° bei 10 mm.

Die beiden Oxime waren nicht spaltbar. Demnach müsste man annehmen, dass es ringförmige Verbindungen wären, d. h. Isoxazoline, aber dann müssten die beiden Ketone identische Körper liefern.

Leider findet man in der älteren, sowie auch in der neueren Literatur nur wenig oder gar keine Angaben über die Möglichkeiten von Spaltungen in die Komponenten von Abkömmlingen des Hydroxylamins. Die Autoren legen immer nur die Löslichkeit der Basen in verdünnten Säuren und Alkalien fest usw., so z. B. C. Harries in seinen durchgreifenden Untersuchungen über stereoisomere alipathische Ketoxime[1]), oder neuerdings K. v. Auwers in

[1]) C. (1927). II. 62; C. (1930). I. 3023.

[2]) An sich zeigen ja derartige Ketone sich schon sehr labil, was im Wesen der doppelten Bindungen begründet liegt. Ein kleiner Abschnitt über «Schwerverbrennlichkeit» ist deshalb dieser Arbeit angefügt (s. exp. Teil).

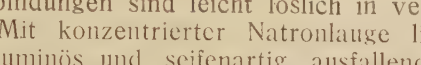
[3]) C. Harries und L. Jablonski, B. 31. II. 1371 ff.; C. Harries und R. Gley, B. 31. II. 1808 ff; C. Harries und G. Rœder, u. a.

in seinen ausgezeichneten Arbeiten über raumisomere Oxime[1]) (siehe auch Atack u. a.[2]).

Beide Verbindungen sind leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Mit konzentrierter Natronlauge liefern beide ein schmieriges, voluminös und seifenartig ausfallendes Natriumsalz.

Um diese Schwierigkeiten zu erklären, nehmen wir an, dass hier ein sogenanntes Pseudo-Oxim vorliegt — ein Begriff, den erstmalig Th. Raikowa[3]) 1929 festlegte und der neuerdings von Busch und Kämmerer[4]) eine Bestätigung gefunden hat.

Die Konfiguration wäre also ein Uebergang von der Oximido-Form zur Oxamin-Form :



Die Rotfärbung solcher Oxime mit Ferrichlorid zeigt die Oxaminform an.

Unsere Derivate von beiden Ketonen geben nun diese Reaktion (+ Alkohol) in deutlicher Weise. — Zur Zeit laufen in unserem Laboratorium weitere Versuche über Hydroxylaminderivate von α, β-ungesättigten Ketonen, die ähnliche Resultate zeigten.[5])

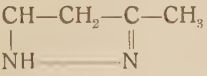
b) **Hydrazone.**

Mit Hydrazin-Hydrat gaben beide Ketone zwei verschiedene Produkte :

Keton I ein solches vom Siedepunkt 154° bei 10 mm.

Keton II ein solches vom Siedepunkt 165° bei 10 mm.

Die Analysen stimmen auf die Aufnahme von einem Mol Hydrazin. Da es sich hier um α, β-ungesättigte Ketone handelt, hätte man eigentlich die Bildung eines einzigen Pyrazolinderivates erwarten sollen :



Auch diese Derivate erwiesen sich als nicht spaltbar bei erhöhter Temperatur und mit verdünnten Säuren.

In der oben zitierten Arbeit von Locquin und Heilmann haben diese beiden Forscher von ihren stereoisomeren α, β-ungesättigten Ketonen dieselben identischen Pyrazoline erhalten, aber merkwürdigerweise lieferte eines davon mit p-Brombenzosulfosäurechlorid z w e i isomere Derivate. Ein anderes mit Benzolsulfochlorid selbst auch zwei Derivate.[1])

---

[1]) K. v. Auwers und B. Ottens, B. 57. I. 446 (1924) und K. v. Auwers, B. 5. 1320 (1929).
[2]) Soc. 119 (1921) 1175.
[3]) C. 1929. II. 2324.
[4]) C. 1930. I. 2549.
[5]) L. Schmiederer, Dissert. Basel 1931.
[6]) Bull. soc. ch. France (4) 45. 1112 ff.

c) Phenylhydrazone.

Wir haben nur das Keton I mit Phenylhydrazin behandelt und erhielten einen öligen Körper vom Sdp. 205—210° bei 10 mm Druck, der durch Hydrolyse ebenfalls nicht spaltbar war.

In seinen Untersuchungen über «Umwandlung von Phenylhydrazonen ungesättigter Verbindungen in Pyrazoline» fand schon v. Auwers[1]), dass reine aliphatische ungesättigte Aldehyde und Ketone sich fast gesetzmässig zu den entsprechenden Pyrazolinen umlagern.

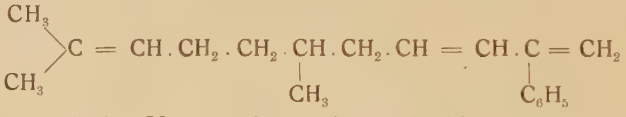
v. Auwers hat nun in neuerer Zeit[2]) folgende Regel als Ergebnis seiner erneuten Arbeiten auf diesem Gebiete bestätigt: Während aus ungesättigten aliphatischen Aldehyden das Phenylhydrazon entsteht, sind die Abkömmlinge der ungesättigten Ketone so unbeständig, dass sie sich in die isomeren Pyrazoline umlagern.

Unser Abkömmling des Phenylhydrazins verändert sich bei wiederholtem Destillieren im Vakuum nicht mehr. An der Luft färbt er sich dunkel und ist nicht lange unzersetzt haltbar.

Das Derivat gibt die Pyrazolin-Reaktion mit Ferrichlorid und Schwefelsäure in verdünnter alkoholischer Lösung.

d) Einwirkung von Phenyl-Magnesiumbromid.

Diese Reaktion wurde nur mit Keton I durchgeführt. Sie führte durch Anlagerung von einem Mol Grignardsalz zu einem tertiären Alkohol, der aber wegen Wasserabspaltung nie ganz rein erhalten werden konnte. Beim Destillieren mit einer Spur Jod entsteht daraus ein dreifach ungesättigter Kohlenwasserstoff:



(Die optische Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs siehe hinten.)

Katalytische Reduktion

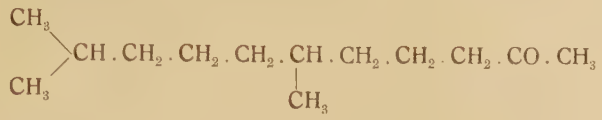
der ungesättigten Ketone mit Wasserstoff und Nickel.

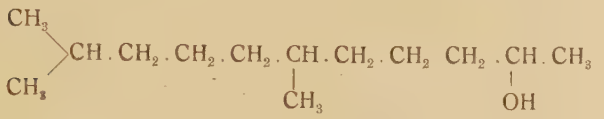
Sämtliche Fraktionen, welche bei der Einwirkung von Citronellal auf Aceton entstanden, gaben das gleiche gesättigte Keton. Die Hydrierung konnte aber leicht noch weiter durchgeführt werden bis zur Bildung eines sekundären Alkohols und evtl. noch eines Pinakons. Aus dem sekundären Alkohol konnte durch Oxydation mit Beckmann'scher Mischung das gesättigte Keton immer leicht erhalten werden. Dieses gesättigte Keton ist identisch mit dem

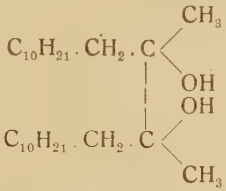
[1]) v. Auwers und H. Voss, B. 42, 4411 (1909)
[2]) v. Auwers und A. Kreuder, B, 58, 1974, 2060 (1925).

von Jshizako[1]) auf synthetischem Wege nicht durch Hydrierung dargestellten — Hexahydro-pseudojonon. Die Darstellung durch Hydrierung dürfte die erste dieses Körpers sein.

Die Formeln für das gesättigte Keton, den sekundären Alkohol und das Pinakon sind die folgenden :

1)


2)


3)


Weiterhin zeigte es sich, dass Pseudojonon selbst, durch Hydrierung mit Wasserstoff und Nickel unter 10 Atm. Druck, glatt zu dem entsprechenden sekundären Alkohol reduziert wird, aus dem dann mittels Beckmann'scher Oxydationsmischung mühelos das Hexahydropseudojonon gewonnen werden kann. —

Dann hat vor kurzem J. v. Braun[2]) Citral mit Wasserstoff und Nickel zum entsprechenden gesättigten Alkohol reduziert und mit Beckmann'scher Mischung zum gesättigten Aldehyd oxydiert.

Ich habe diesen Aldehyd auf diese Weise dargestellt, dann mit Aceton kondensiert und darauf das Kondensat nach der Charakterisierung durch ein Semicarbazid-Semicarbazon wieder hydriert und erhielt nach der oxydativen Reinigung wiederum das Hexahydropseudojonon.

Der sekundäre Alkohol wurde durch ein Acetylderivat charakterisiert.

Pinakon.

Das Pinakon konnte leicht infolge seines hohen Siedepunktes abgetrennt werden.

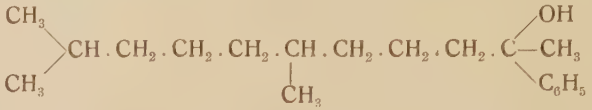
Siedetabelle bei 10 mm :

Hydr. Keton :	Sekund. Alkohol :	Pinakon :
119—120°	126—128°	215—216°

[1]) B. 47, 2455 (1914).
[2]) B. 56, 2268 ff (1923) und C. 1924. I. 638.

Einwirkung von Phenyl-Magnesiumbromid auf das gesättigte Keton.

Diese Reaktion führte zu einem tertiären Alkohol, der ohne Wasserabspaltung destilliert werden konnte :



(Eine nähere Untersuchung der katalytischen Hydrierung unserer ungesättigten Ketone siehe Anhang.)

Oxydationen

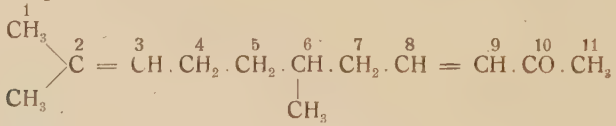
der ungesättigten Ketone.

Aus der Bildung des gleichen Semicarbazid-Semicarbazons aus allen Fraktionen bei der Kondensation von Citronellal mit Aceton geht hervor, dass alle diese Fraktionen identisch und strukturisomer sind und dass die eine doppelte Bindung in der α, β-Stellung zur Ketogruppe stehen muss. Dazu muss diese Doppelbildung dieselbe Lage haben wie die der Carbonylgruppe des Citronellals.

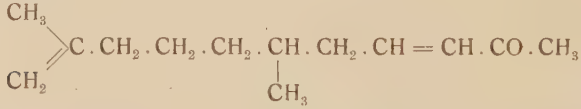
Aus diesem Grunde wäre eigentlich ein oxydativer Abbau unnötig gewesen. Ich habe aber aus Interesse zur Sache diese Oxydationen doch vorgenommen.

Die ganze Angelegenheit wird dadurch noch kompliziert, dass das Citronellal am C-Atom 2 eine Doppelbildung enthält, die zwei verschiedene Lagen einnehmen kann :

a) Terpinolenform :



b) Limonenform :

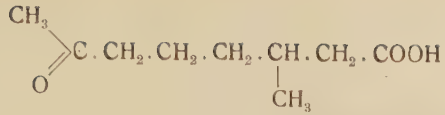


Diese beiden Körper können folgende Oxydationsprodukte geben :

β-Methyl-adipinsäure

diese könnte evtl. weiter oxydiert werden zur :

β-Methyl-glutarsäure.

b) 

β-Methyl-ε-acetyl-n-capronsäure.

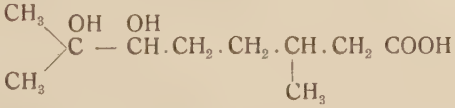
In der Tat erhielten wir die β-Methyl-adipinsäure sowohl bei der Permanganatoxydation als auch bei der Ozonisation unseres Ketongemisches. Allerdings im Maximum zu ein Viertel der Gesamtausbeute an Säuren.

Das Hauptprodukt der Oxydation war immer eine ölige Säure, welche eine Hauptfraktion von 170—195° bei 10 mm gab, die stets in guter Ausbeute ein Semicarbazon lieferte vom Smp. 195—196°.

Die eine hier in Betracht kommende Säure, die β-Methyl-ε-acetyl-n-capronsäure, welche von Rupe und Jäger[1]) aus dem 2.6-Dimenthyl-2.8-decadien durch Ozonisation dargestellt worden war, hat ungefähr den Sdp. 168—195° unter 10 mm Druck und gibt ein Semicarbazon vom Smp. 135—136°. Der Siedepunkt dieser Säure könnte mit dem unsrigen übereinstimmen, aber der Schmelzpunkt des Semicarbazons stimmt nicht mit dem von jenen Autoren angegebenen überein.

Um Klarheit zu erhalten, führten wir eine Oxydation unseres Citronellals mit Permanganat unser denselben Bedingungen durch, weil ja die Lage der doppelten Bindungen dieselbe ist, wie in den Kondensationsprodukten. Wir erhielten nun neben β-Methyl-adipinsäure d i e s e l b e Ketosäure mit demselben Semicarbazon vom Smp. 195—196°. Man sieht also, dass das Citronellal dieselben Oxydationsprodukte gab.[2])

Es ist eigentlich auffallend, dass diese ölige Ketosäure noch nie näher untersucht wurde. — Semmler (Lit. s. u.) hat vor längerer Zeit bei seinen Oxydationen des Citronellals mit Permanganat in sehr verdünnter Lösung eine Säure erhalten, deren Formel auf eine Dihydroxy-citronellalsäure stimmt :



Einen näheren Siedepunkt konnte er nicht angeben. Die Säure wurde als dicker, zähflüssiger Sirup beschrieben und durch das Silbersalz charakterisiert. Aus ihr entstand mit Chromsäuregemisch eine «Citronella-Pimelinsäure», die aber nichts anderes ist, als β-Methyl-adipinsäure.

---

[1]) A. 402, 170 (1914).

[2]) Ueber Oxydationen von Citronellal siehe auch: Semmler, B. 26, 2257 (1893); Harries und Himmelmann, B. 41, 2187 (1908); Tiemann und Schmidt, B. 29. 903 (1896).

Wir oxydierten deshalb unsern öligen Säurebestandteil auf diese Art weiter und in der Tat konnte nach erschöpfender Chromsäureoxydation noch eine kleine Menge β-Methyl-adipinsäure herausgebracht werden. — Die Existenz einer Ketosäure bestätigt, dass die Limonenform vorliegen muss.

Ozonisation.

Einen weiteren Beweis für unsere Auffassung von der Konstitution der ungesättigten Ketone erbrachte die Ozonisierung derselben. Sie führte zur β-Methyl-adipinsäure.[1]) Ebenso wurde Aceton erhalten. Acetonsuperoxyd konnte keines festgestellt werden. Ausserdem bekamen wir eine in Soda unlösliche Fraktion von aromatischem Geruch, die sich nicht indentifizieren liess: $Kp_{10} = 110 - 180°$.

Dieses Oel erwies sich als ziemlich unbeständig, verfärbte sich rasch an der Luft und gab leichte Aldehyd-Reaktionen.

Die Klarstellung der stöchiometrischen Verhältnisse aus den Analysenzahlen war bei der Grösse der Moleküle trotz zahlreicher Analysen nicht zu ermitteln. Auch die Untersuchung auf evtl. Lactonbildung führte zu nichts Greifbarem.

Ergebnisse der optischen Untersuchungen.

I. Polarisation:

Die beiden Ketone I und II haben ein sehr verschiedenes optisches Drehvermögen. Für die D-Linie beträgt die Drehung des stabilen Ketons I $[\alpha_D]^{20} = -3{,}83°$ und die des Ketons II $[\alpha_D]^{20} = -1{,}87°$, während die optische Drehung der Mischfraktion ungefähr aus gleichen Teilen Keton I und Keton II besteht, was mit unsern experimentellen Ergebnissen durchaus übereinstimmt.

Dass die Abnahme der Drehung mit dem Steigen des Siedepunktes nicht etwa mit einer Racemisierung zusammenhängt, beweist die Tatsache, dass auch höher siedende Fraktionen in den Nachläufen wieder höhere Drehwerte aufweisen. So wurden z. B. bei einer Fraktion, die zwischen 167—174° unter 10 mm Druck überging, für die D-Linie folgende Drehwerte gefunden:

$$\alpha_D^{20} = -5{,}93° \text{ und } \alpha_D^{20} = -6{,}02°$$

Wie schon oben erwähnt, hat die verschiedene Lage der doppelten Bindung am C-Atom 2 keinen Einfluss mehr auf das optische Drehvermögen, denn — wie zahlreiche Arbeiten aus unserm Laboratorium gezeigt haben — hat eine Doppelbindung in einer so grossen Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom keinen Einfluss mehr auf die optische Drehung.

[1]) Harries und Himmelmann, B, 41, 2195 (1908).

Die beiden verschiedenen Drehungen sind also bedingt durch die geometrische Isomerie der beiden Ketone.

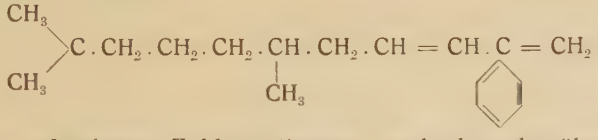
II. Refraktion :

Wenn die beiden Ketone struturisomer sind, so müssen sie auch dasselbe Lichtbrechungsvermögen haben. Würde die eine Doppelbindung z. B. in einem Falle in der α,β-Stellung, im andern Falle in der γ-Stellung zur Carbonylgruppe stehen, so müssten die Refraktionen deutlich verschieden sein.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens von drei verschiedenen Farben ergab eine sehr erfreuliche Uebereinstimmung bis zur dritten Decimale für die Brechungsindices n. Ebenso sind die Unterschiede in den Molekularbrechungen sehr klein und liegen innerhalb der Fehlergrenze.

Die Exaltationen sind allerdings zu klein für unsere Konjugation $-CH=CH-C\overset{R}{\underset{O}{\diagdown\!\!\diagup}}$. Das Aethylidenaceton z. B. zeigt durchschnittlich Exaltationen, die gegenüber unsern Körpern um 0,23" grösser sind; das Mesityloxyd zeigt solche, die um 0,29" höher sind.

Wir haben ferner noch die Refraktion des Kohlenwasserstoffs bestimmt, der aus dem ungesättigten Keton I durch Einwirkung von Phenyl-Magnesiumbromid und nachheriger Wasserabspaltung mit Jod entstanden war :



Die gefundenen Zahlen stimmen auch da sehr überein, aber auch hier sind die Exaltationen für die Konjugation zu klein, selbst wenn man in Betracht zieht, dass eine gestörte Konjugation vorliegt.

II.

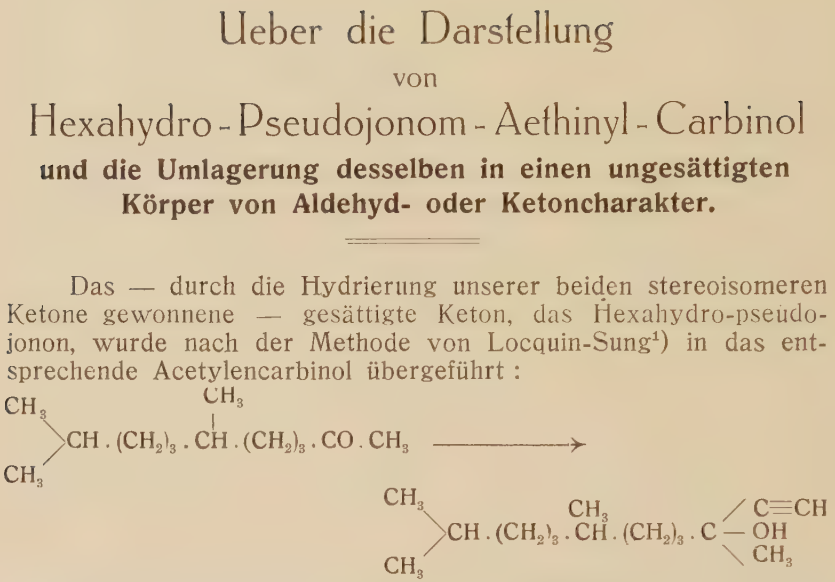
Ueber die Darstellung

von

Hexahydro-Pseudojonom-Aethinyl-Carbinol

und die Umlagerung desselben in einen ungesättigten Körper von Aldehyd- oder Ketoncharakter.

Das — durch die Hydrierung unserer beiden stereoisomeren Ketone gewonnene — gesättigte Keton, das Hexahydro-pseudojonon, wurde nach der Methode von Locquin-Sung[1]) in das entsprechende Acetylencarbinol übergeführt :

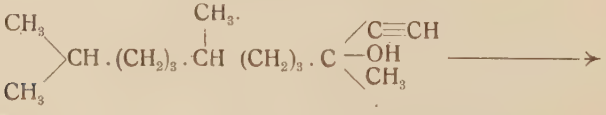


Der reine Alkohol wird ein leicht bewegliches, farbloses Oel vom $Kp_{10} = 139—143°$. Die Ausbeuten bewegten sich zwischen 65—70 % der Theorie.

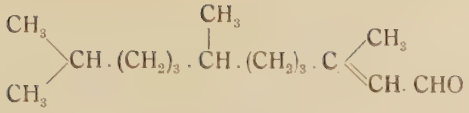
Dieser Alkohol wurde vermittelst verschiedener Methoden auf seine Reinheit geprüft. Die Darstellung eines trockenen, reinen Silbersalzes blieb uns versagt. Dieses Carbinol wurde nun mit Ameisensäure umgelagert — im Sinne der ausgedehnten Arbeiten von H. Rupe und Mitarbeitern an unserm Institut.[2])

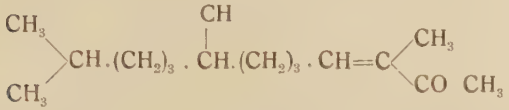
Umlagerung des Hexahydro-pseudojonon-aethinyl-carbinols mittelst Ameisensäure.

Im Sinne dieses Schemas :



[1]) C. 2 (1922). t. 174 p. 1427 und Bull. soc. ch. (1924) t. 35 p. 597.
[2]) Rupe und Kambli, Helv. IX. 672 (1926); Rupe, Messmer und Kambli, Helv. XI, 449 (1928); Rupe und Giessler, Helv. XI, 656 (1928); Rupe, Wirz und Lotter, Helv. XI, 965 (1928).

1.  oder

2. 

Zunächst wurden die günstigsten Bedingungen festgestellt, unter denen die Ameisensäure hier einzugreifen hat. Die achtfache Menge konzentrierter 86 % iger Säure erwies sich für die Ausbeute als am Besten — wenn der Actylenalkohol jeweils von 10 zu 10 gr. verarbeitet wurde.

Der Siedepunkt des Umlagerungsproduktes ergab sich bei $Kp_{10} = 147°$. Ein farbloses, bewegliches Oel ohne charakteristischen Geruch.

Dieser Körper gibt die Aldehydreaktionen mit fuchsinschwefliger Säure und mit Silber — besonders ersteren — in ausgezeichneter Weise. Obiger Siedepunkt wurde fixiert durch Spaltung des Semicarbazons dieses Produktes mittels Oxalsäure.

Dieses Semicarbazon bildet hübsche, lange seidene Nädelchen vom Smp. 132—133°. Es erwies sich auch bei erschöpfender fraktionierter Kristallisation und Untersuchung bis zur Mutterlauge als vollkommen einheitlich. Mit Bisulfit reagiert unser Umlagerungsprodukt höchstens in Spuren. Die nähere Untersuchung steht noch aus, da mich zunächst die Stereoisomerie der ungesättigten Ketone interessierte.

Das Umlagerungsprodukt ist sehr wahrscheinlich ein Aldehyd, doch ist die Feststellung, ob Aldehyd oder Keton, wie neue, noch unveröffentlichte Arbeiten unseres Laboratoriums zeigen, oft so schwierig, dass hier eigentlich nur die direkte Synthese entweder des Ketons oder des Aldehyds von der angenommenen Formel zum Ziele führt.

ANHANG.

Einige Untersuchungen über den engeren Verlauf der katalytischen Hydrierung unserer ungesättigten Ketone mit Wasserstoff und Nickel.

Der Verlauf dieser Reaktion bietet manches Bemerkenswerte — vor allem die enorm leichte Bildung des sekundären Alkohols. Genaue Untersuchungen zeigten (s. exp. Teil), dass diese Phase der Hydrierung schon eintritt, wenn erst die Hälfte des für zwei Doppelbindungen berechneten Wasserstoffs eingeleitet war.

Nun ist zwar bei mehrfach ungesättigten Körpern eine stufenweise Hydrierung nur möglich, wenn man nach Paal[1]) mit kolloidalem Palladium arbeitet. Die Sabatier'sche Methode mit Nickel soll nur vollständig hydrierte Körper geben.

Es konnten aber bei unsern Hydrierungen einige Phasen so festgehalten werden, dass festgestellt werden konnte, wann der sekundäre Alkohol zu entstehen beginnt. Begünstigt wurde dies vielleicht durch die grosse räumliche Trennung der beiden doppelten Bindungen.

Offenbar hängt der Ablauf der Reaktion aufs Engste mit der Geschwindigkeit zusammen und ich beschloss nun, dieselbe experimentell zu verzögern. Dies konnte auf verschiedene Weise erreicht werden. So z. B. durch eine Unterbrechung der Hydrierung, wenn ein Mol Wasserstoff eingeleitet war — und Stehenlassen über Nacht, oder durch mehrere Unterbrechungen oder aber durch Verdünnen des Wasserstoffes mit Stickstoff.

In der Tat konnte auf diese Weise das reine gesättigte Keton erhalten werden, ohne dass der sekundäre Alkohol entstanden war. Das Keton wurde dann mit Hilfe seiner Bisulfitverbindung isoliert, in einer Ausbeute von 90%.

Es geht daraus hervor, dass bei der Hydrierung derart ungesättigter Ketone die Reduktion der Ketogruppe zum sekundären Alkohol eine Funktion der Geschwindigkeit ist.

---

[1]) B. 45, 2221 (1912).

EXPERIMENTELLER TEIL.

Das zu unsern Kondensationen benutzte Citronellal stammt aus käuflichem Citronellal-Oel, das wir wie folgt reinigten:

Zunächst wurde mehrmals fraktioniert destilliert, dann mit 40%-iger Natriumbisulfitlösung, Aether und Eis geschüttelt unter guter Aussenkühlung. Die Bisulfitverbindung wurde abgepresst, mit Wasser und Aether gewaschen, dann mit Wasser zu einem Brei angerieben, mit Aether überschichtet und in Gegenwart von Eis mit etwa 5%-iger Natronlauge zersetzt.

Die beste Erfahrung machten wir mit «Citronellal Schimmel rein». Hier konnten — vorausgesetzt, dass das Produkt unter Kohlendioxyd aufbewahrt und rasch verarbeitet wurde — die Konstanten durch obige Behandlung nicht mehr verbessert werden. Unsere Konstanten sind:

1) $Kp_{9-10} = 86 - 87°$,
$\alpha_D^{18,5} = +10{,}52°$, $d_4^{20} = 0{,}8561$;

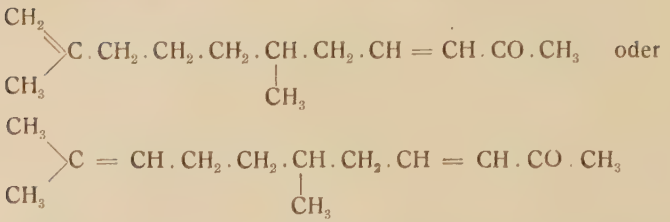
2) $Kp_{12} = 89 - 91°$,
$\alpha_D^{20} = +10{,}82°$, $d_4^{20} = 0{,}8557$.

Die Semicarbazone — auf die übliche Weise aus wässrigem Alkohol dargestellt — ergaben meist Schmelzpunkte von 77° und 81°, unsauber schmelzend. Bei näherer Untersuchung bekam ich stets zwei Schmelzpunkte; so bei 1) 77° und 82,5°, Mischschmelzpunkt hiervon: 79,5°; bei 2) Smp. 77—78° und 83°. Mischschmelzpunkt hiervon: 81,5°. — Die Mischschmelzpunkte der Semicarbazone von 1) F = 82,5° und von 2) F = 83° lagen bei 82—83°.

Es sei darauf hingewiesen, dass wir bei unsern Arbeiten mit Vorliebe die Willstätter'sche Kugelkolonne und besonders die Widmer'sche Spiral-Kolonne[1]) benutzten, die sich bei niederen Fraktionen (wie sich auch im Folgenden zeigen wird) zum Fraktionieren und Festlegen der Siedepunkte besonders gut eignen (am besten gepaart mit einem Thermoregulator). Denn auch bei sehr hohen Claisenkolben mit Raschig-Ringen konnten wir oft das Citronellal nicht mit einem niedrigeren Siedepunkt als 110° unter 11 mm herausbekommen.

[1]) Helv. VII, 59 (1924).

Darstellung von Citronellal-Aceton[1]).



Um die Ausbeute an Kondensationsprodukt möglichst zu steigern, haben wir Vorversuche angestellt betreffs Menge und Konzentration des Kondensationsmittels und der Zeit der Behandlung mit demselben.

Kondensiert wurde mit Natronlauge in Konzentrationen von 0,5% — 1% — 3% und 10%. Die 1%-ige Lauge erwies sich als das beste Kondensationsmittel.

Es wurde wie folgt verfahren: 80 gr Aldehyd wurden mit 120 gr Aceton und 600 ccm 1%-iger Natronlauge zunächst mehrere Stunden unter Kühlung gerührt, dann mindestens einen vollen Tag geschüttelt; sodann wurde angesäuert, wieder mit Soda alkalisch gemacht, gewaschen, mit Aether extrahiert, über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers fraktioniert. An Gesamtkondensationsprodukt erhielt man ein gelbliches, mässig leicht bewegliches Oel von schwachem, leicht an Citronellal erinnernden, etwas «erdigem» Geruch. Sdp. 10 mm = 125—165° und eine kleine Menge höher siedender Anteile. Es wurden hierbei etwa 10—15 % an Aldeyhd zurückgewonnen.

Da es sich zeigte, dass bei diesen Destillationen im Vakuum stets kleine Mengen von Wasser abgespalten wurden, so war es offensichtlich, dass in diesem Reaktionsprodukt ein «Ketol» — ein Oxyketon stecken musste. Um dieses rein zu gewinnen, machte ich folgende Versuche :

Wasserabspaltung.

Kondensation des Citronellals mit Aceton zu Citronellal-Aceton über ein «aldolartiges» Zwischenprodukt :

Ein Versuch mit Cyankalium als Kondensationsmittel, wie schon von L. Kohn und Claisen[1]) ausgeführt, schlug fehl; ebenso hatte kurzes Stehenlassen über einem Stück festem Aetzkali keinen Erfolg. Hier wurde wieder Wasserabspaltung beobachtet und etwa die Hälfte des Oeles war verharzt.

[1]) Rupe und Lotz, B. 36, III, 2796 (1903).
[2]) L. Kohn, Monatsh. f. Ch. Bd. XIX, 9. Heft, 519; L. Claison, B. 25, 3164 (1892) ; siehe auch A. Smith. Journ. chem. Soc. 57, 643.

Ein Versuch mit Pottasche als «aldolisierendes» Mittel wurde wie folgt ausgeführt: Molekulare Mengen von Citronellal und Aceton wurden über gesättigter Pottaschelösung einige Zeit in Ruhe sich selbst überlassen, dann etwa 5—6 Stunden geschüttelt und allmählich 10—15 ccm einer 10 %-igen Natronlauge zugegeben. Darauf von Hand gut umgeschüttet. Nun lässt man die Oelschicht im Scheidetrichter absitzen und trennt sofort von der alkalischen Flüssigkeit ab. Es wird gut gewaschen, über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und zur Vakuumdestillation gebracht.

Es ging zunächst unveränderter Aldehyd über, dann destillierte — wieder anfangs begleitet von Wassertropfen — die Hauptmenge des Oels — wieder wie bei der «normalen» Kondensation mit 1 %-iger Natronlauge — in einem Intervall von 125—165°. Auch mehrmaliges Fraktionieren gab dasselbe Resultat. Dabei wurde abermals Wasser abgespalten.

Die Versuche zur Erfassung eines Oxyketons als Zwischenprodukt waren also negativ verlaufen und so gingen wir denn daran, das Wasser vollständig aus dem Kondensationsprodukt herauszuspalten zur Reindarstellung des Citronellal-Acetons. Hiezu wurde eine Reihe von Vorversuchen angestellt.

Da beim Erhitzen unter Atmosphärendruck und im Vakuum die Abspaltung entweder ganz ausblieb oder nur unvollständig erfolgte, so versuchte ich folgendes:

1. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zirka 2 Stunden. Die Destillation ergab in der Hauptsache ein Oel vom Sdp. 150—175° unter 10 mm, doch lieferte die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und mit Natronlauge kein greifbares Ergebnis.
2. Gutes Schütteln mit 20 %-iger Schwefelsäure: auch hier kein gutes Resultat. Es ergab sich das alte Siedeintervall und dazu noch höher siedende Anteile.

Schliesslich kam uns eine Methode der Wasserabspaltung aus tertiären Aethylen-Alkoholen[1]) zu Hilfe, die vollen Erfolg liefert: Destillieren im Vakuum unter Zusatz einer Spur Jod. Bei einer Menge, ausgegangen von 80 gr. Citronellal, dauert hier im allgemeinen die Wasserabspaltung, die äusserst lebhaft verläuft, mindestens 2 Stunden. Es entsteht so — nach mehrmaligem Fraktionieren — ein mässig leicht bewegliches Oel, farblos — beim Stehen bald gelblich werdend — von kaum nennenswertem Geruch. Das Siedeintervall verkleinert sich um 10°. $Kp_{10\,mm}$ = 125—155°.

Da sich nach der Wasserabspaltung mittels Jod das Siedeintervall um etwa 10° erniedrigte, so wurde auch noch ein Oel vom Sdp. 158—160° unter 10 mm möglichst gut herausfraktioniert und darauf untersucht, ob hier nicht ein Oxyketon vorliege. Der Erfolg

[1]) C. 1926, I. 2665.

war negativ. Diese Fraktion ergab dasselbe Semicarbazid-Semicarbazon wie die Hauptfraktion (s. h.) und auch die quantitative Bromtitration ergab einen Bromverbrauch, berechnet auf 2 Doppelbindungen.

Man erhält also, wie wir gesehen haben, nie scharf siedende Kondensationsprodukte, weil bei der Kondensation die zwei Isomeren nebeneinander entstehen.

Wir versuchten nun in der Folge diese zwei Isomeren zu fassen und möglichst rein darzustellen.

Reinigung und Trennung der zwei isomeren Citronellal-Acetone.

Zunächst musste die Gesamtfraktion vollständig von anhaftendem Citronellal befreit werden, was sich auch mit den besten Claisen-Kolonnen mit Raschig-Ringen als gar nicht so einfach durchzuführen herausstellte.

1. Da unsere Ketone keine Spur einer Bisulfitverbindung geben — auch nicht nach längerem Behandeln bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Kälte — so schüttelte ich die Gesamtfraktion gründlich mit Natriumbisulfit durch und konnte auch so immer noch eine gewisse Menge Citronellal in Form seiner Bilsulfitverbindung herausschaffen. Entweder wurde nun direkt ausgeäthert oder aber es wurde, trotz der etwas geringeren Flüchtigkeit, die Ketone mit Wasserdampf destilliert. Da aber die Bisulfitbehandlung, sowie die Behandlung mit Wasserdampf eine zu rauhe Bearbeitung dieser Art Ketone darstellten (es gab sehr viel Verharzung), so kamen wir wieder davon ab.

2. Es wurde noch versucht den Aldehyd in sein Acetal überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die Gesamt-Ketonfraktion mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt. Wir gingen nach den Vorschriften vor, wie sie schon Schimmel & Co.[1]), ebenso F. W. Semmler[2]) ausarbeiteten :

Gleiche Mengen Ketongemisch und Essigsäureanhydrid werden noch mit etwas wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 1—2 Stunden am Rückfluss gekocht. Aber reinliche Abtretung des Citronellals war auf diesem Wege unmöglich. Wir bekamen wohl des öfteren eine Fraktion vom $Kp_{10} = 112°$ mit der Drehung $\alpha_D^{18,5} = -0{,}88°$ (dm-Rohr), also jedenfalls das schon von F. W. Semmler (Lit. s. v.) beschriebene Enol-Citronellal-Acetat, aber ein exaktes Herausarbeiten des Ausgangsaldehydes war nicht nur wegen den auftretenden Verharzungen, sondern auch wegen der evtl. Entstehung des Diacetates des Citronellals unmöglich.

[1]) Schimmel & Co., Berichte 1896, Okt. S. 34.
[2]) B. 42, 2016 (1909).

In dieser Lage begrüssten wir es denn mit Genugtuung, dass uns das Heranziehen der Benützung der schon eingangs erwähnten Fraktionier-Kolonnen nach Willstätter und besonders die Spiralkolonne nach Widmer das Mittel in die Hand gab, genau und scharf fraktionieren zu können. Das Citronellal wurde auf das genaueste bei $Kp_{11} = 86—89°$ herausgeschafft.

Gesamt-Ausbeutebestimmungen mittels der Semicarbazone (Darst. s. h.) ergaben folgendes:

Ausgeg.	Semi'zon roh, gr.	Theorie gr.	Ausbeute %[1])
5 gr. Ket.	5,79	6,5	88,8
5 „ „	5,00	6,5	75,3

Mittelfraktion.

Wenn es uns die beiden eben genannten Kolonnen endlich ermöglichten, sowohl das Citronellal als auch die zwei Ketone vollkommen abzutrennen, so möge hier auch erwähnt werden, dass zwischen den beiden Ketonen immer eine grosse Mittelfraktion lag, aus welcher auch mittels dieser Kolonnen kein konstant siedender Teil isoliert werden konnte. Der mittlere Siedepunkt dieser Fraktion liegt bei 140—142° bei 10 mm, das ist der Sdp. jenes Körpers, den Rupe und Lotz sowie Tiemann für das reine Citronellal-Aceton gehalten haben. Die Mischung besteht aber nur aus den zwei Ketonen, denn sie gab mit Semicarbazid-Chlorhydrat das gleiche Semicarbazid-Semicarbazon vom Smp. 164—165° wie die zwei Ketone selbst.

Wie nachher gezeigt werden soll, lieferte diese Mittelfraktion die beiden Oxime ungefähr im Verhältnis 1 : 1. Die optische Drehung ergab sich als zwischen den beiden Ketonen liegend, nämlich $\alpha \overset{18}{D} = -1{,}26°$ (dm-Rohr). Aus diesen Gründen konnte die Mischfraktion gut zur Hydrierung und zu Oxydationsversuchen benützt werden.

Trennung der zwei Isomeren.

Hier muss schon von vorneherein bemerkt werden, dass es nicht gelang, diese beiden Isomeren einzeln aus ihren Derivaten durch Hydrolyse zu gewinnen. Wir versuchten dies mit den Semicarbazonen, Oximen, Hydrazonen und Phenylhydrazonen, wie wir im Verlaufe dieser Arbeit noch zeigen werden. Deshalb fraktionierten wir möglichst sorgfältig und isolierten auf diese Weise deutlich zwei Fraktionen :

[1]) Hierunter ist die gesamte Ausbeute verstanden, bezogen auf das ganze Destillat von 120—170°.

1. $Kp_{10} = 130—132°$ und
1. $Kp_{10} = 150—152°$.

Wir benennen im Folgenden die Fraktion 1 als Keton I und die Fraktion 2 als Keton II.

Allgemeine Eigenschaften der beiden Ketone und einiges über ihre «Schwerverbrennlichkeit».

Beide Ketone sind in absolut reinem Zustand farblose Oele, leicht beweglich mit ganz schwachem Geruch, der nicht unangenehm ist, aber nur entfernt an Citronellal erinnert. Mit Wasserdampf sind beide mässig flüchtig; in organischen Solventien leicht löslich; in Wasser unlöslich. In konzentrierten Säuren lösen sie sich unter sehr schöner Halochromieerscheinung.

Das Keton II ist zweifellos das labilere, denn es verwandelt sich verhältnismässig rasch in das tiefersiedende Keton I — besonders im Licht oder bei längerem Kochen unter vermindertem Druck. Dieser Vorgang vollzieht sich anscheinend nur in einem Sinne : Keton II ⟶ Keton I, ist also nicht umkehrbar.

Die spez. Gewichte liegen sehr nahe beisammen :

Keton I : $d_4^{20} = 0{,}8785$
Keton II : $d_4^{20} = 0{,}8802$.

Auch tritt uns bei diesen Ketonen die Tatsache entgegen, dass von ihnen sehr schwierig gute Analysenwerte erhalten werden können. Schon Barbier und Bouveault[1]) erhielten bei Ketonen dieser Reihe schlechte Werte gegenüber den theoretischen Zahlen, so dass sie darauf verzichteten, aus Analysenergebnissen solch ungesättigter Ketone auf die Zusammensetzung zu schliessen. Auch Claisen[2]) bemerkte dasselbe bei seinen Arbeiten und stellte Abweichungen im Kohlenstoff von ungefähr 1 % fest. Dann haben A. Frank und L. Kohn[3]) die gleiche Beobachtung gemacht. Unsere Resultate sind nun eine neue Bestätigung dafür, dass derartige ungesättigte Kondensationsprodukte leicht um 1 % zu niedere Zahlen ergeben.

Während Barbier und Bouveault diese schlechten Resultate damit erklären, dass es unmöglich sei, die Körper vom Wasser zu befreien, möchten wir unbedingt dem zustimmen, was schon Frank und Kohn annehmen, wenngleich auch die Ansicht nur hypothetisch ist :

Diese Ketone sind wohl — trotz Vorsichtsmassregeln — in absolut reinem Zustande kaum auch nur für kürzeste Zeit zu erhalten. Sie nehmen sehr rasch aus der Luft Sauerstoff oder Feuchtigkeit auf, was den Kohlenstoff-Fehler sofort erklärt.

---

[1]) Ueber Isobutyliden-Aceton, Compt. rend. 120, 1270 ff.
[2]) Ueber Aethyliden-Aceton, Ann. 306, 327 ff. siehe auch Analyse des Crotonaldehyds: Kékulé, Ann. 162, 97.
[3]) Ueber Isobutyliden-Aceton: Monatshefte f. Ch. 20, 876.

Wir haben eine kleine «analytische Versuchsreihe» aufgestellt und in nachfolgender Tabelle fixiert :

Gefunden:	C	H	Ber. für $C_{13}H_{22}O$:	Diffz i. %
1) Sbz = 0,0912 g.				
H_2O = 0,0922 „		11,31%	C = 80,34%	1,06%
CO_2 = 0,2651 „	79,28%		H = 11,41%	
2) Sbz = 0,1899 g.				
H_2O = 0,1901 „		11,22%		1,02%
CO_2 = 0,5523 „	79,32%			
Ket. I				
3) Sbz = 3,545 mg.				
H_2O = 3,591 „		11,33%		1,31%
CO_2 = 10,271 „	79,03%			
4) Sbz = 4,602 mg.				
H_2O = 4,701 „		11,43%		0,99%
CO_2 = 13,390 „	79,35%			
1) Sbz = 4,620 mg.				
H_2O = 4,745 „		11,53%		1,30%
CO_2 = 13,390 „	79,04%			
Ket. II				
2) Szb = 3,482 mg.				
H_2O = 3,520 „		11,31%		1,00%
CO_2 = 10,130 „	79,34%			

Es unterliegt also tatsächlich keinem Zweifel, dass schon Minuten genügen, in denen solch ein Keton der Luft ausgesetzt ist, um derartige Analysenresultate hervorzurufen.

Quantitative Bestimmung der beiden Doppelbindungen durch Brom-Titration.

Keton I: 9,7 gr. Substanz verbrauchten (in Chloroform) bis zum Auftreten von Bromwasserstoff und der Bläuung von Jodkalium-Stärkepapier : 15,914 g Brom.

Theoretischer Verbrauch auf 2 Doppelbindungen : 5,01 ccm Brom = 16 g. Brom.

Keton II : 1,0 g. Substanz verbrauchten (in Chloroform) 1,608 g. Brom.

Theoretischer Verbrauch auf 2 Doppelbindungen: 1,64g. Brom.

Nach der Bromierung wurde bei Keton I sowie bei Keton II zur Gewinnung der Bromide folgendermassen verfahren:

Zur Entfernung des überschüssigen Broms wurde mit Thiosulfatlösung geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und auf schwach siedendem Wasserbad bis auf 50 ccm eingedunstet. Der Rest des Chloroforms verdunstete bei Zimmertemperatur, wobei eine zähe, etwas verharzte Substanz zurückblieb. Hieraus konnte jedoch kein greifbares Produkt isoliert werden.

Quantitative Bestimmung der beiden Doppelbindungen mit Kaliumpermanganatlösung.

Es wurde bei Eiskühlung gearbeitet und unter kräftigem Turbinieren bis zur positiven Tüpfelprobe.

194 gr. Subst. benötigen zur Oxydation 4 $KMnO_4$ = 632 g. fest, in 4 %-iger Lösung 15,8 Ltr.

Es sollen theoretisch verbraucht werden auf 20 gr. Keton: 1,6 Ltr. 4 %-ige $KMnO_4$-Lösung.

Verbraucht wurden: Keton I: 1,580 Ltr. Keton II: 1,590 Ltr.

Optisches.

Wir untersuchten nun unsere beiden Ketone auch auf ihr optisches Drehvermögen sowie auf ihr refraktometrisches Verhalten. Zu diesem Zwecke destillierten wir das labilere Keton II im Hochvakuum; es zeigte $Kp_{5/10\ 000mm}$ = 63°.

Die Polarisationen der beiden Ketone wurden jeweils auf 6 verschiedene Wellenlängen ausgeführt und zwar auf folgende Linien:

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861

Polarisation

Keton I.

In Substanz, Rohr = 0,5 dm, t = 20°, d_4^{20} — 0,8785

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
	—1,26	—1,48	—1,68	—2,13	—2,66	—3,25
	2,87	3,37	3,83	4,85	6,06	7,40

Keton II.

In Substanz, Rohr = 0,5 dm, t = 20°, d_4^{20} — 0,8802

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
	—0,61	—0,72	—0,82	—1,00	—1,27	—1,55
	1,39	1,64	1,87	2,27	2,89	3,52

Refraktometrische Bestimmungen:

t = 20°

	$n\alpha$	n_D	$n\beta$	Spez. Gew.
Keton I	1,46 945	1,47 280	1,48 156	$d_4^{20} = 0{,}8785$
Keton II	1,46 975	1,47 290	1,48 122	$d_4^{20} = 0{,}8802$

für $C_{13}H_{22}O$, Mol. Gew. 194,18

		$M\alpha$	M_D	$M\beta$
Keton I	Gef.	61,63	62,01	62,99
Keton II	Gef.	61,54	61,90	62,83
	Ber.	60,96	61,30	62,119
Keton I	E. M.	0,67	0,71	0,871
	E.	1,087%	1,145%	1,383%
Keton II	E. M.	0,58	0,60	0,711
	E.	0,943%	0,97%	1,132%

Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat auf die beiden Ketone.

Wie schon Rupe und Lotz[1]) mitteilen, bekommt man bei der Einwirkung von nur 1 Mol Semicarbazid-Chlorhydrat auf Citronellal-Aceton nur schmierige Produkte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden können. Wir liessen nun, sowohl auf Keton I wie auf Keton II je 2 Mol Semicarbazid einwirken, wobei wir wie üblich arbeiteten :

Man lässt die in Alkohol gelösten Ketone mit einer Lösung von 2 Mol Semicabazid-Chlorhydrat in Wasser und der entprechenden Menge Kaliumacetat mindestens einen Tag stehen, nachdem vorher einmal gut durchgeschüttelt wurde. Giesst man nun unter Umrühren in Wasser, so beginnt sofort die Kristallisation zu Warzen vereinigter Nadeln, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

[1]) Rupe und Lotz, B. 36, 2802 (1903).

Die Analysen zeigten, dass in beiden Fällen, sowohl bei Keton I wie bei Keton II ein Semicarbazid-Semicarbazon gebildet wird, indem sich an die in der α, β-Stellung zur Ketogruppe befindlichen Doppelbindung ein zweites Molekül Semicarbazid anlagert.

Keton I :

0,0680 g. Substanz gaben 15,30 ccm N_2 (12°, 740 mm)
$C_{15}H_{30}O_2N_6$: Gef. N = 25,89%, Ber. N = 25,78%.

Keton II :

0,0728 g. Substanz gaben 16,40 ccm N_2 (11°, 739 mm)
$C_{15}H_{30}O_2N_6$: Gef. N = 25,97%, Ber. N = 25,78%.

Die Schmelzpunkte beider Semicarbazid-Semicarbazone erwiesen sich — nach sorgfältigster Kristallisation aus heissem Alkohol — als vollkomen identisch :

Keton I : Smp. 164—165°, Keton II : 164—165°. Die Misch-Schmelzpunkte ergaben keinerlei Depression. Das Semicarbazid-Semicarbazon der schon vorne erwähnten Mischfraktion der beiden Ketone ergab denselben Schmelzpunkt.

Obwohl die Erfahrung gezeigt hat, dass sich derartige Semicarbazid-Semicarbazone nicht wieder spalten lassen, wurde der Versuch doch gewagt, um unsere beiden Ketone auch auf diese Art zu erhalten. Dies erwies sich jedoch, sowohl mit Oxalsäure als auch mittels Salzsäure als unmöglich. Das ganze Ausgangsmaterial verharzte.

Um derartige Zersetzungsversuche durchführen zu können, stellten wir — wie schon eingangs erwähnt — von beiden Ketonen noch andere Derivate dar :

Oxime.

Hier entsteht — im Gegensatz zu der Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat — aus den beiden Ketonen zwei verschiedene, isomere Oxime (dieselbe Erscheinung, die uns noch bei den Hydrazin-Derivaten begegnen wird).

Die berechnete Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat wird in Pyridin gelöst, dann das Keton dazugebracht. Pyridin ist im Ueberschuss anzuwenden. Längeres kräftiges Schütteln bei Zimmer-Temperatur, dann noch etwa einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad.

Es wird nun in Wasser gegossen, ausgeäthert und der ätherische Auszug gut mit Salzsäure, dann mit Sodalösung gewaschen. Im Vakuum zur Destillation gebracht, ergaben die Ketoxime folgende Siedepunkte :

Keton I	Keton II
Kp_{10} = 162°	Kp_{10} = 172°

Beides leicht gelblich gefärbte, schwer bewegliche Oele von charakteristischem Geruch. Beide Fraktionen geben, in Aether gelöst und dann mit 37%-iger Natronlauge geschüttelt, ein Natriumsalz. Allerdings konnten diese Salze nicht in gutem, trockenem Zustand erhalten werden trotz sofortigem, scharfem Absaugen und waschen mit Aether. Beide Fraktionen erwiesen sich als unspaltbar, sowohl mit Oxalsäure als auch mit Salzsäure.

Mit Keton I wurde nun noch diejenige Art der Oximierung versucht, die von Auwers[1]) speziell für ungesättigte Ketone angibt, es wurde folgendermassen verfahren :

7,5 g. Keton wurden in 133 g. absol. Alkohol gelöst und 5 g. Hydroxylamin-Chlorhydrat zugesetzt nebst einem Tropfen konzentrierter Salzsäure. Das ganze wird 10 Stunden auf dem Babo-Trichter gekocht, dann wird der Alkohol an der Kolonne abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen, ausgeäthert und gewaschen.

Die Vakuumdestillation ergab dasselbe Bild, wie beim Arbeiten in Pyridin : $Sdp._{10\,mm} = 162°$. Auch hier konnte keine Spaltung erzielt werden.

Warum unsere Oximierungsprodukte unspaltbar sind, soll hier nicht weiter untersucht werden (vgl. die theoret. Einleitung). Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin sollte man in der Regel — im Gegensatz zum Arbeiten in alkalischer Lösung — Derivate von Oximcharakter erwarten. Und diese sollten aufspaltbar sein.

Die Bildung eines Natriumsalzes spricht ebenfalls für ein Oxim und nicht etwa für ein in Alkali unlösliches Isoxazolin-Derivat. Wäre ein Ringschluss erfolgt, dann müssten ja die beiden Derivate der Ketone identisch sein.

Die Analysen ergaben folgende Werte :

Oxim Keton I :

0,1835 g. Substanz gaben 10,35 ccm N_2 (10°, 738 mm)
$C_{13}H_{23}NO$: Ber. N = 6,70%. Gef. N = 6,58%.

Oxim Keton II :

0,2384 g. Substanz gaben 14,71 ccm N_2 (11°, 729 mm)
$C_{13}H_{23}NO$: Ber. N = 6,70%. Gef. N = 6,80%.

Phenylhydrazon von Keton I.

Zu dem Keton wurde die berechnete Menge frisch destillierten Phenylhydrazins hinzugegeben und das Ganze bei Zimmertemperatur tüchtig durchgeschüttelt. Dann wurde — ebenfalls unter öfterem kräftigem Umschütteln — auf dem Wasserbad etwa 2 Stunden erhitzt. Nun wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und

[1]) B. 62 (1929). 1320.

der ätherische Auszug mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann mit Soda wieder alkalisch gemacht und getrocknet. Die Vakuum-Destillation zeigte deutlich zwei Fraktionen:

1. $Kp_{10\ mm}$ = 180—182°, als zunächst farbloses, aber rasch gelblich werdendes, leicht bewegliches Oel, und

2. $Kp_{10\ mm}$ = 205—210°, als gelbliches, zähes Oel.

Von Fraktion 1 war zu einem Spaltungsversuch mit Säuren zu wenig Material vorhanden. Fraktion 2 destilliert unter vermindertem Druck vollkommen unzersetzt, ist auch in der Luft beständiger — was mit der Vermutung von v. Auwers[1]) übereinstimmen würde, wonach die Phenylhydrazone ungesättigter aliphatischer Ketone mit wachsender Grösse der Kohlenstoffkette beständiger werden — oder aber es liegt hier eine Ringbildung vor in das isomere Pyrazolinderivat unter Vermittlung der Doppelbindung.

Analysen Fraktion II:

1. 0,1417 g. Substanz ergaben 12,12 ccm N_2 (11°, 730 mm)
$C_{19}H_{28}N_2$: Ber. N = 9,85%. Gef. N = 9,79%.

2. 0,2181 g. Substanz gaben 18,85 ccm N_2 (11°, 727 mm)
$C_{19}H_{28}N_2$: Ber. N = 9,85%. Gef. N = 9,80%.

Hydrazone der zwei Ketone.

Auch hier ergaben sich Derivate, die nicht verseifbar waren. Gearbeitet wurde so: Die berechnete Menge Hydrazinhydrat wird mit dem Keton zusammengebracht. Sofort beim Zusammengeben und Schütteln tritt starkes Erwärmen ein. Auf dem Wasserbad wird dann noch 1 Stunde unter öfterem Umschütteln erhitzt. Mit Wasser gewaschen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen ergibt die Vakuum-Destillation

für Keton I: $Kp_{10\ mm}$ = 154°,
für Keton II: $Kp_{10\ mm}$ = 164°,

beides farblose, leicht bewegliche Oele. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Analysen:

Keton I, Hydrazinderivat:

0,1596 g. Substanz gaben 18,74 ccm N_2 (11°, 727 mm)
$C_{13}H_{24}N_2$: Ber. 13,45% N_2. Gef. 13,32% N_2

Keton II, Hydrazinderivat:

0,1703 g. Substanz gaben 19,90 ccm N_2 (11°, 728 mm)
$C_{13}H_{24}N_2$: Ber. 13,45% N_2. Gef. 13,24% N_2

[1]) B. 58, 1974, 2060 (1925).

Einwirkung von Phenyl-Magnesiumbromid auf Keton I.

Es wurden — unter Berüksichtigung der C=O-Doppelbindung und der beiden sonstigen doppelten Bindungen — 3 Mol Phenylmagnesiumbromid zur Einwirkung gebracht.

Die Grignardsalzlösung wurde wie üblich bereitet: aus 55 gr. Brombenzol, 8.15 gr. Magnesium und ungefähr 130 ccm absoluten Aether. Nun wurden 20 gr. unseres Ketones in 50 ccm Aether absol. gelöst. Hinzu kamen noch 50 ccm abs. Aether zum Nachspülen. Dann wurde die Keton-Aetherlösung langsam zugetropft. Nach der Aktivierung mit etwas Jod kam die Reaktion lebhaft in Gang.

Nachdem alles Keton zugegeben war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht, nach dem Erkalten auf Eis gegeben und zersetzt. Mit Ammoniumchlorid versetzt und ausgeäthert.

Die Vakuum-Destillation ergab, dass sich wenig Biphenyl (Fittig-Wurtz) gebildet hatte und die Ausbeute in der Hauptfraktion eine gute war:

1. Destillation: $Kp_{10} = 170—195°$ als Hauptfraktion und wenige Tropfen im Intervall

$$Kp_{10} = 200—220°.$$

Diese letztere kleine «Nebenfraktion» ergab in der Folge — nach drei weiteren Fraktionierungen eine kleinste Menge eines leicht grünlichen, zähen Oeles vom $Kp_{10} = 200—210°$, aus dem im Laufe einer Woche im Eisschrank wenige zarte, weisse Nädelchen auskristallisierten, die aber zur Analyse nicht ausreichten und nicht weiter verfolgt wurden.

Die Hauptfraktion $Kp_{10} = 170—195°$ wurde durch wiederholtes Fraktionieren auf 180—184° (10 mm) eingeengt, zeigte aber alsbald die Tendenz, Wasser abzuspalten. Bei Zusatz einer Spur Jod als wasserabspaltendes Mittel erfolgte bei abermaligem, mehrfachem Destillieren reichliche Wasserabspaltung, bis die Fraktion sich unzersetzt destillieren liess:

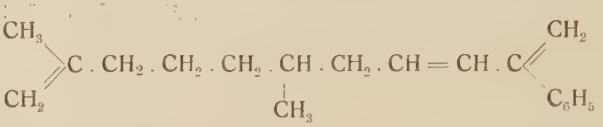
$$Kp_{10} = 179°.$$

Ein leicht bewegliches Oel von leicht gelblicher Farbe. Wir vermuteten hierin den Kohlenwasserstoff, entstanden durch Abspaltung von Wasser aus dem durch Anlagerung von 1 Mol Grignardsalz an die Carbonyl-Doppelbindung, gegebenen tertiären Alkohol:

Die Analysen gaben dieser Annahme recht:

3,355 mgr. Subst. gaben 11,010 mg. CO_2 und 3,089 mg. H_2O
$C_{19}H_{26}$: Ber. C = 89,70%, H = 10,31%
Gef. C = 89,50%, H = 10,30% und
3,725 mgr. Subst. gaben 12,260 mg. CO_2 und 3,382 mg. H_2O
Gef. = 89,98%, H = 10,16%.

Polarisation.



in Substanz, 0,5 dm-Rohr, t = 20°, d_4^{20} = 0,9197.

Linie :	C	Ca	D	Hg	Cu	F
	—0,68	—0,76	—0,85	—1,06	—1,32	—1,62
	1,48	1,65	1,85	2,31	2,87	3,52

Refraktometrische Bestimmung.

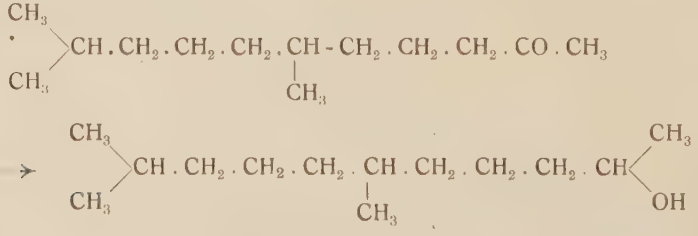
t = 20°

$n\alpha$	n_D	$n\beta$
1.52 361	1,52 866	— —

Gef. $M\alpha$ = 84,52	M_D = 85,23
Ber. $M\alpha$ = 84,30	M_D = 87,94
E. M. = 0,22	0,39
E. = 0,08	0,11

Hydrierung der beiden Ketone mittels Wasserstoff und Nickel.

Die Wasserstoff-Anlagerung führte bei beiden Ketonen zu demselben gesättigten Keton — oder dem diesem entsprechenden tertiären Alkohol :



Da durch die genaue Beobachtung und Registrierung der Hydrierung des Ketons I sowie des Ketons II der Verlauf der Wasserstoffaufnahme in ganz demselben Sinne sich vollzog, so sei hier nur eine gemeinsame Tabelle für diesen Prozess aufgestellt (s. u.).

In beiden Fällen wurde wie folgt verfahren:

50 gr. frisch destilliertes ungesättigtes Keton etwa in der fünffachen Menge Aethylalkohol gelöst und soviel Wasser zugesetzt, bis eine Trübung eintritt (durch wenig Alkohol wird diese gelöst). Nun fügt man 50 gr. reduziertes Nickel hinzu und leitet unter Schütteln Wasserstoff ein.

Diese Hydrierungen gehen — wie üblich bei ungesättigten Ketonen — glatt vonstatten. In knapp 2 Stunden ist die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. In unserem Falle:

50 gr. ungesättigtes Keton erfordern 11,01 Ltr. H_2. Die Wasserstoffaufnahme vollzog sich — wie schon eingangs erwähnt — bei beiden Ketonen in genau derselben Weise. Den Gang der Hydrierung veranschaulicht folgende Tabelle:

Zeit:	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'
Ltr.	2,270	1,926	1,925	1,540	1,380	0,870	0,650	0,8

Total: 11,360 Ltr.

Nach beendigter Wasserstoff aufnahme wird das ganze Reaktionsprodukt mitsamt dem Katalysator zur Wasserdampfdestillation gebracht: der Aethylalkohol und das Hydrierungsprodukt werden mit Wasserdampf abgeblasen. Hernach wird der Alkohol mittels Berliner Aufsatz abgesotten und das gesättigte Keton im Kolbenrückstand zur Entfernung von stets anhaftendem tertiärem Alkohol einer oxydativen Reinigung mit Beckmann'scher Mischung unterzogen. Auf 50 gr. unseres rohen Oeles kommen ungefähr 80 gr. Beckmann'sche Mischung. Es wird wie üblich bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei man durch ein eingeführtes Thermometer kontrolliert, dass die Temperatur im Schüttelgefäss 40° nicht überschreitet. Später wird dann noch etwa 5—10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Natronlauge fast neutral und mit Soda vorsichtig alkalisch gemacht.

Diese Operationen können hier in jeder Quantität — bis zu 100 gr. — ausgeführt werden.

Nun wird bei abermaliger Destillation mit Wasserdampf das gesättigte Keton übergetrieben.

Bisulfit-Verbindung des gesättigten Ketons.

Es wird in etwa folgendem Verhältnis gearbeitet: 10 gr. mittels Beckmann'scher Mischung gereinigtes Rohketon werden mit derselben Menge Bisulfitlösung versetzt, hierzu gibt man am besten noch 1 ccm Alkohol und gibt über Nacht auf die Schüttelmaschine.

Die entstandene Bisulfitverbindung wird abgenutscht, abgepresst, mit Aether gut ausgewaschen und so zuletzt trocken und schön erhalten. Diese Bisulfitverbindung wird nun mit Wasser und Soda zersetzt, zuletzt etwas unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser verdünnt, gewaschen und ausgeäthert. Beim Destillieren unter vermindertem Druck erhält man das gesättigte Keton vollkommen einheitlich übergehend ohne Vorlauf und Rückstand beim konstanten Sdp. 119—120° unter 9 mm, 121—122° unter 10 mm.

Absolut farbloses Oel, leicht beweglich, vom spez. Gewicht $d_4^{20} = 0{,}8414$, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, mit Wasserdampf leicht flüchtig, ohne charakteristischen Geruch. Die Ausbeute an Keton ist hier eine quantitative.

4,170 mg. Substanż gaben 12,020 mg. CO_2 und 4,930 mg. H_2O

$C_{13}H_{26}O$: Ber. C = 78,71%, H = 13,22%
Gef. C = 78,61%, H = 13,23%.

Semicarbazon des Hydrierungsproduktes.

Es wurde auf die übliche Weise in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt. Sofort nach dem Zusammengeben der alkoholischen Lösung des Ketons mit der konzentriert wässrigen Lösung des Semicarbazid-Chlorhydrats beginnt die Kristallisation des Semicarbazons; sie wird nach dem Zufügen der berechneten Menge Kaliumacetat in kürzester Zeit vollständig.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ergibt sich der konstante Smp. 95°. Hier entstand also nur ein Monosemicarbazon (vgl. Einleitung).

Sowohl das Semicarbazon des hydrierten Ketons, gewonnen aus dem ungesättigten Keton I, wie auch das aus dem ungesättigten Keton II ergaben denselben Schmelzpunkt von 95°. Die Mischschmelzpunkte ergaben keinerlei Depression.

Das Semicarbazon kristallisiert in hübschen, langen, zu Sternchen vereinigten Nadeln.

1. 4,050 mg. Substanz gaben 0,5710 ccm N_2 (16°, 721 mm)
Ber. N = 16,46%, Gef. N = 16,54%.

2. 3,860 mg. Subsanz gaben 0,5580 ccm N_2 (24°, 715 mm)
Ber. N = 16,46%, Gef. N = 16,37%.

Oxim des hydrierten Ketons.

Es wurde in Pyridinlösung gearbeitet. Bei der Vakuumdestillation ergab sich ein konstanter Siedepunkt von 157—158° unter 11 mm Druck.

Das Oxim ist ein ganz schwach gelblich gefärbtes, schwer bewegliches Oel.

1. 0,2840 mg. Substanz gaben 17,01 ccm N_2 (10°, 739,5 mm),

2. 0,2660 mg. Substanz gaben 15,84 ccm N_2 (10°, 737 mm)

$C_{13}H_{27}O.N$: Ber. N = 6,57%. Gef. (1) 6,78%,
„ (2) 6,74%.

Durch die Hydrierung unserer zwei Citronellal-Acetone waren wir so zu demselben gesättigten Keton gekommen, das A. Ishizaka[1]) erhalten hatte, indem er (Tetrahydro-geranyl)-acetessigsäure-aethylester : $CH_3.CO.CH(C_{10}H_{21}).COOC_2H_5$ mit alkoholischer Kalilauge verseifte. Die Eigenschaften unserer Ketone stimmten mit den seinigen vollkommen überein. Er gibt folgende Konstanten an :

Hexahydro-Pseudojonon,	Kp_{10} = 119—120°
Semicarbazon,	Smp. = 95— 96°
Oxim,	Kp_{13} = 159—160°

Einwirkung von Phenyl-Magnesiumbromid auf das gesättigte Keton.

Zu der aus 23,6 gr. Brombenzol und 3,5 gr. Magnesium und ca. 60 ccm absol. Aether bereiteten Grignardsalzlösung wird das Keton langsam tropfend zugegeben. Die Reaktion ist auch ohne Jodaktivierung eine sehr gute. Die Vakuumdestillation ergibt ein vollkommen einheitliches Destillat von konstantem Sdp. 182° unter 10 mm Druck. Es findet auch bei öfterem Destillieren keine Wasserspaltung statt. Wir erhielten ein farbloses, leicht bewegliches Oel, im Geruch ausdruckslos.

Das Ergebnis der Reaktion war also ein normales Anlagern des Grignardsalzes an die doppelte Bindung der Carbonylgruppe :

Die Analysenzahlen stimmen auf die für diesen tertiären Alkohol berechneten :

4,264 mg. Substanz gaben 12,98 mg. CO_2 und 4,41 mg. H_2O,
$C_{19}H_{32}O$: Ber. C = 82,56%, H = 11,68%,
Gef. C = 82,63%, H = 11,60%.

Zur weiteren Kontrolle unseres gesättigten Ketons zogen wir noch zwei andere Darstellungsweisen dieses Körpers heran, die im Folgenden beschrieben sind.

[1]) B. 47, 2455 (1914).

Druck-Hydrierung von Pseudojonon mittels Wasserstoff und Nickel.

50 gr. Keton wurden in einer Mischung von 450 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung zusammen mit 50 gr. reduziertem Nickelkatalysator in den Autoklaven gebracht.

Bei der Einwirkung des Wasserstoffs unter Druck wird geschüttelt. Zunächst wurde der Druck auf 100 Antmosphären gebracht, wobei sich der Druck in 40 Minuten um 65 Atmosphären verminderte. Wieder unter 103 Atm. gesetzt, reduzierte sich der Druck in 30 Minuten nochmals um 10 Atm. In einer Stunde und 10 Minuten war die Hydrierung beendet mit einer Gesamtaufnahme von rund 80 Atmosphären.

Hier wurde zum ersten Mal das Pseudojonon vollständig hydriert, während unter milderen Bedingungen immer eine doppelte Bindung der Absättigung mit Wasserstoff widerstanden hatte.

Das Ergebnis war der entsprechende gesättigte sekundäre Alkohol (siehe auch hinten). Nach Aufoxydation mit Chrom-Schwefelsäure ergab sich das Hexa-Hydro-Pseudojonon vom Sdp. 122—127° unter 9 mm Druck.[1])

Das Semicarbazon hieraus lieferte denselben Smp. 95°. Der Mischschmelzpunkt zwischen unserm Keton-Semicarbazon und diesem ergab keine Depression.

Hydrierung von Citral mittels Wasserstoff und Nickel nach Vorschrift von J. v. Braun.[2])

Wir arbeiten mit einem Citral von Givaudan - Genf vom $Kp_{10} = 110°$. Die Hydrierung fürt in ausgezeichneter Ausbeute zum entsprechenden gesättigten Alkohol, dem Dimethyloctanol :

$$(CH_3)_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\,.\,CH_2\,CH_2\,OH$$

Dieser Alkohol wird — ebenfalls nach v. Braun (s. u.) — in kleinen Mengen von je 10 gr. mit Beckmann'scher Mischung oxydiert und der so gebildete gesättigte Aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen.

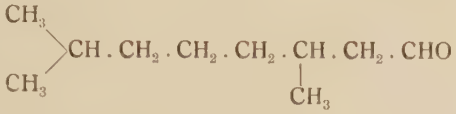
Bei der Vakuum-Fraktionierung gewinnt man die Hauptfraktion im Siedeintervall

$$Kp_{12} = 80—100°.$$

[1]) Diese Hydrierung wurde in unserem Laboratorium in liebenswürdiger Weise ausgeführt von Herrn Engel (siehe auch Dissert. K. Engel, Basel, 1923).

[2]) B. 56, II, 387 ff (1923).

Diese Fraktion wird nun mit Bisulfitlösung geschüttelt und aus der Bisulfitverbindung der reine Aldehyd in etwa 40 %-iger Ausbeute gewonnen:

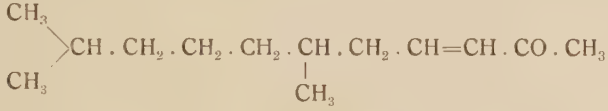


$Kp_{12} = 80—82°$.

Da dieser Aldehyd äusserst leicht oxydabel ist, wurde er möglichst rasch weiter verarbeitet.

Kondensation des Dimethyl-octylaldehyds mit Aceton.

Dieser Aldehyd wurde von mir nun mit Aceton und mit Natronlauge als Kondensationsmittel zu Tetrahydro-citralaceton kondensiert.



Zu 14 gr. Aldehyd und 3 gr. Aceton fügt man 104 ccm 1%-ige Natronlauge. Nun wird zunächst von Hand, unter Kühlung etwa ½ Stunde geschüttelt und nachher über Nacht auf die Schüttelmaschine gebracht. Die Kondensation geht ausgezeichnet. Das Fraktionieren unter 10 mm Druck ergibt ohne jeglichen Vorlauf mit einem Minimum an harzigem Rückstand das neue ungesättigte Keton bei 142° als farbloses, leicht bewegliches Oel ohne charakteristischen Geruch; leicht löslich in organ. Solventien.

Die Ausbeute ist eine so gut wie quantitative.

0,1875 gr Substanz gaben 0,5458 gr CO_2 und 0,2062 gr H_2O,
$C_{13}H_{24}O$: Ber. C = 79,52%, H = 12,33%,
Gef. C = 79,39%, H = 12,30%.

Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat auf das Kondensationsprodukt.

Dieses Keton gibt ebenfalls ein Semicarbazid-Semicarbazon. Aus wässrig-alkoholischer Lösung mit 2 Mol Semicarbazid-Chlorhydrat angesetzt, kommt es nach eintägigem Stehen ohne Wasserzusatz schon fast quantitativ heraus. Die Kristalle sind zu weissen Drusen vereinigt, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, zeigen sie den scharfen Smp. 164°.

0,0662 gr Substanz gaben 14,62 ccm N_2 (13°, 734 mm),
0,1023 gr Substanz gaben 22,7 ccm N_2 (13°, 734 mm),
$C_{15}H_{32}O_2N_6$: Ber. N = 25,60%, Gef. N 25,32% und 25,13%.

Katalytische Hydrierung des Kondensationprodukts mittels Wasserstoff und Nickel.

Es wurde — wie vorne bei der Hydrierung der beiden Doppelbindungen unserer ungesättigten Ketone — gearbeitet. Die Wasserstoffaufnahme verlief normal: 8 gr Keton sollen absorbieren 0,920 Liter H_2 (berechnet auf *2* Doppelbindungen). Diese Menge war in wenigen Minuten aufgenommen.

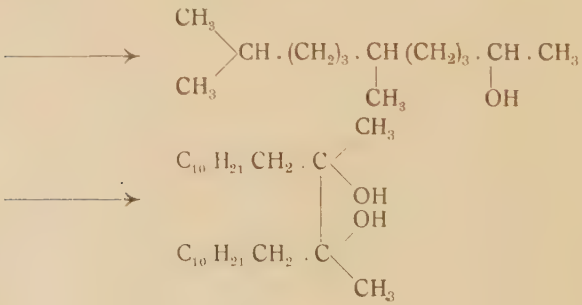
Nach der Wasserdampfdestillation und dem Herausschaffen des Aethylalkohols an hoher Kolonne, wurde mit Beckmann'scher Mischung oxydativ gereinigt, um eventl. entstandenen sekund. Alkohol zu zerstören . Dann wurde mit Bisulfitlösung und einer Spur Alkohol geschüttelt und die entstandene Bisulfitverbindung gut abgepresst, mit Aether gewaschen und getrocknet.

Nach der Zersetzung der Bisulfitverbindung mit Soda wird gewaschen und ausgeäthert. Die Destillation unter vermindertem Druck ergab — ohne Vorlauf und fast ohne nennenswerten Rückstand — den genauen Siedepunkt unseres « alten » gesättigten Ketons: « Kp_{10} = 121 — 122° ». Ein Oel von demselben Aussehen wie jenes, derselben Konsistenz und demselben Geruch. Das auf übliche Weise aus wässrig-alkoholischer Lösung angesetzte Semicarbazon — das ebenfalls sofort nach Zugabe von Kaliumacetat schön kristallin herauskam — zeigte denselben Schmelzpunkt von 95°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon, gewonnen aus dem gesättigten Keton, ausgehend von unsern beiden ungesättigten Augangsketonen, zeigte keinerlei Depression.

Durch-Hydrierung von Keton I, oder Keton II bis zum vollständigen Stillstand der H_2-Aufnahme.

Dabei erhält man in allen Fällen durchschnittlich etwa zu 80% Ausbeute an sekundärem Alkohol. Daneben in der Hauptsache das normale hydrierte Keton und — in verschwindend kleiner Menge — das Pinakon :

Ungesätt. Keton ⟶ gesätt. Keton ⟶



Der sekundäre Alkohol siedet nur wenige Grade höher als das entsprechende gesättigte Keton, während das Pinakon um etwa 80—90° höher übergeht. Während die Wasserdampfflüchtigkeit für das hydrierte Keton eine sehr gute ist, ist der sekundäre Alkohol schwerer flüchtig, ebenso das Pinakon.

Nach der Destillation mit Wasserdampf und dem Herausdestillieren des Aethylalkohols ergibt sich folgende Tabelle der Vakuumdetillation unter 10 mm Druck:

119—122° . . . . . Keton

126—130° . . . . . sekund. Alkohol,

hier absoluter Stillstand bis

210—220° (Bad 230—245°) Pinakon.

Gewinnung des sekundären Alkohols aus dem Hydriergemisch.

Es wurde mit der Widmer-Kolonne möglichst genau fraktioniert, dann die Gesamtfraktion 126—130° (10 mm) in wässrig-alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat angesetzt und etwa 2—3 Tage stehen gelassen. Auf diese Weise wird das noch anhaftende Keton in Gestalt eines Semicarbazons herausgeschafft. Wiederholtes Fraktionieren fördert nun den reinen Alkohol zu Tage, der — abermals mit Semicarbazid angesetzt — auch nach Wochen keine Spur eines Semicarbazons zeigt.

Kp_{10} = 126—128°, ein farbloses Oel, etwas schwerer beweglich als das entsprechende Keton und von etwas feinerem Geruch. Löslich in organischen Solventien.

3,710 mg Substanz gaben 10,580 mg CO_2 und 4,720 mg H_2O,

$C_{13}H_{20}O$: Ber. C = 77,92%, H = 14,09%,

Gef. C = 77,78%, H = 14,24%.

Acetyl-Ester des sekundären Alkohols.

10 gr Alkohol wurden mit 20 gr Essigsäureanhydrit und 4 gr Natriumacetat eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach gutem Waschen mit Wasser wird ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Mehrmaliges Fraktionieren ergibt den reinen Ester bei Kp_{10} = 133°, ein leicht bewegliches Oel, farblos, ohne nennenswerten, aber angenehmen Geruch.

Acetyl-Bestimmung:

2,5602 gr Substanz: 10,35 ccm n-KOH

entspr. 17,58% $COCH_3$

Ber. 17,80% »

Gewinnung des Pinakons aus dem Hydriergemisch.

Die Pinakonfraktionen mehrerer Hydrierungen wurden gemeinsam destilliert und mehrmaliges Fraktionieren gab einen einheitlichen Siedepunkt:

Kp_{10} = 215—216° als leicht gelbliches Oel, leicht beweglich (beweglicher als der sekundäre Alkohol), ohne ausgeprägten Geruch. Die Analyse gab folgende Werte:

3,890 mg Substanz gaben 11,180 mg CO_2 und 4,711 mg H_2O,

$C_{26}H_{54}O_2$: Ber. C = 78,31 %, H = 13,66 %
Gef. C = 78,38 %, H = 13,55 %

Konstitutions-Bestimmung der ungesättigten Ketone

Keton I und Keton II.

Hier muss folgendes vorausgeschickt werden: Die Oxydationen, um die es sich hier handelt, ergaben bei Keton I und Keton II je dieselben Produkte. Es wurden deshalb in der Folge hauptsächlich Versuche angestellt mit Keton I oder der Zwischen- und Mischfraktion der zwei Ketone, da Keton II in zu geringer Menge zur Verfügung stand und wir so im Grossen arbeiten konnten.

Das Vorhandensein von je zwei Doppelbindungen wurde ja bereits vorne festgelegt; quantitative Bromaddition, quantitativer Permanganatverbrauch und quantitative Hydrierung. Es blieb also die Lage dieser doppelten Bindungen durch oxydatives Aufsprengen zu bestimmen.

Ein Formelschema ist bereits vorne im theoretischen Teil angefügt, so sei hier immer nur das Nötigste angeführt. Die ganzen Oxydationen werden also — immer pro Oxydationsmittel — für Keton I, Zwischenfraktion und Keton II in e i n e m beschrieben.

Oxydative Spaltung mit Kaliumpermagnat.

In einen mit Eis gekühlten Stutzen gibt man 20 gr Keton mit ungefähr 200 gr Sodalösung zusammen. Man führt noch ab und zu Eisstückchen ein und setzt nun einen guten Rührer in Tätigkeit. Jetzt wird eine 4%-ige Kaliumpermagnatlösung zugetropft. Das Permagnat wird zugegeben bis zur Tüpfelprobe mit ausgeprägt bleibender Rotfärbung. (Ueber Verbrauch s. v.).

Nach beendeter Reaktion gibt man einige ccm Alkohol dazu und erhitzt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad (Reduktion des überschüssigen Permanganats). Nachdem der Braunstein sich abgesetzt hat, wird filtriert. Der Braunsteinkuchen wird noch mehrmals mit heissem Wasser ausgezogen und dann die gesammelten Filtrate auf dem Wasserbad eingedampft bis knapp zur Trockene.

Nun wird alles in einem Minimum von Wasser gelöst und erschöpfend ausgeäthert. Den Extrakt macht man nun — am besten mit Phosphorsäure — vorsichtig Kongo-sauer und schüttelt mit dem Aether wiederholt tüchtig durch. Beim erschöpfenden Abdunsten des Aethers und Stehenlassen im Eisschrank zeigt sich keine feste Abscheidung. Die Destillation im Vakuum unter 100 mm Druck zeigt folgende Fraktionen:

1. 130—140°, in sehr geringer Ausbeute, unlöslich in Soda;
2. 170—210°, Hauptfraktion des Gesamtöls — über ¾, löslich in Soda.

Dazwischen wenige Tropfen einer Mischfraktion. Nach mehrmaligem Fraktionieren der Hauptfraktion ergibt sich daraus ein fester und ein flüssiger Teil. Nach dem Ausfrieren im Kälteschrank wird am Konus abgesaugt, die feste Säure leicht auf Ton abgepresst, in Aether aufgenommen und nochmals destilliert: $Kp_{10} = 206—210°$.

Nach dem Abpressen und Trocknen im Exsiccator zeigt sie den Smp. 78—79°. In Chloroform gelöst und unter Zugabe von wenig Benzol, zeigt sie den Smp. 84—86°. Der höchst erreichte Smp. war 89—90°.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform und ist nicht hygroskopisch. Wird das bei 89—90° geschmolzene Produkt nach dem Abkühlen um etwa 8—10° sofort wieder zum Schmelzpunkt gebracht, so liegt dieser etwas tiefer, bei 86°.

Es handelt sich hier also zweifellos um β-Methyladipinsäure, die auch aus der einen Form unserer zwei Ketone erwartet werden soll. (Siehe Formeln im theoret. Teil).

Die Mischschmelzpunkte unserer Säure mit einer β-Methyladipinsäure (Smp. 94° und nach dem Schmelzen sofortiges Wiederfixieren: 86°) ergab keinerlei Depression.

Analysen unserer β-Methyl-adipinsäure:

2,995 mg Substanz gaben 5,755 mg CO_2 und 2,035 mg H_2O
3,214 mg Substanz gaben 6,193 mg CO_2 und 2,207 mg H_2O,

$C_7H_{12}O_4$: Ber. C = 52,48%, H = 7,56%,
Gef. C = 52,41%, H = 7,60%,
C = 52,55%, H = 7,68%.

In der weiteren Verfolgung des flüssigen Teils unserer Hauptfraktion: $Kp_{10} = 170—210^0$ wurde sie nochmals wiederholt fraktioniert und eingeengt auf $Kp_{10} = 170—196^0$. Es wird nun wieder in Aether aufgenommen und —da nach dem scharfen Abdunsten des Lösungsmittels und dem Stehenlassen im Eisschrank nichts Festes mehr herauskommt — wird die ganze Fraktion mit Semicarbazid-Chlorhydrat behandelt und zwar in Sodalösung.

Etwa ¾ des gesamten Oels verwandelt sich dabei in die Semicarbazonsäure. Es wird filtriert, gut gewaschen, die restliche ölige Säure (die kein Semicarbazon mehr gibt) ausgeäthert. Bei nochmaliger Destillation ergibt sich der Siedepunkt $Kp_{10} = 170—180^0$ (I).

Die Ketonsäure für obiges Semicarbazon hält den Siedepunkt ungefähr bei $Kp_{10} = 190^0$ (II).

Ihr Semicarbazon kommt (in Sodalösung gearbeitet) sehr fein kristallin heraus. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und aus diesem scheidet es sich — mehrmals umkristallisiert — zuletzt mit dem Smp. 195—196° aus.

Die Entstehung einer Ketosäure konnte nur von der Limonenform des Citronellals herrühren. Unsere Analysenresultate stimmen wohl für C und H auf die Bruttoformel einer Ketosäure (2), aber das Semicarbazon zeigt nicht den Schmelzpunkt dieser Semicarbazonsäure[1]) und nicht deren Stickstoffgehalt.

Hier unsere gefundenen Zahlen zum Vergleich:

Ketosäure:

(1) Gef. C = 60,36%, H = 8,84%, (O = 31,24%);

(2) Gef. C = 60,32%, H = 8,35%, (O = 31,33%);

für 1-Methyl-4-acetyl-valeriansäure stellen sich die Zahlen auf:

Ber. C = 60,34%, H = 8,87%.

Semicarbazon der Ketosäure:

(1) Gef. N = 16,54%, (2) Gef. N = 16,41%;

für 1-Methyl-4-acetyl-valeriansäure:

Ber. N = 19,53% und für dieselbe Säure Smp. 129—130°, während der unsere 195—196° beträgt.

Bei einer eventl. Berechnung einer Molekularformel für unsere Ketosäure aus unseren gefundenen Werten gestaltete sich die Klarstellung der stöchiometrischen Verhältnisse zu schwierig. Das äusserste, was erhalten werden konnte, ist ein Verhältnis:

---

[1]) H. Rupe, A. 402, 167 (1914).

$$C : H : O = 7{,}74 : 12{,}9 : 3$$
$$= (8) : (13) : (3).$$

Die 1-Methyl-4-acetyl-valeriansäure hat $C_8O_{14}O_3$.

Da so nichts sicheres festzulegen war, stellten wir Versuche an, diese gesammelten Fraktionen I und II im Siedeintervall $Kp_{10} = 170—195^0$ weiter zu oxydieren.

Oxydation mit Permanganat.

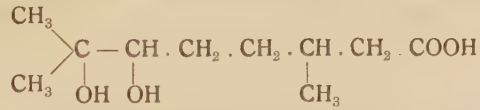
5 gr unserer Säurefraktion werden in verd. Soda gelöst und ohne Eiskühlung langsam mit einer 4%-igen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Dabei gutes Rühren. Entfärbt bis zur Tüpfelprobe werden 20 ccm. Nun lässt man weitere 100 ccm über 3—4 Stunden zutropfen, wobei weiter lebhaft turbiniert wird.

Der Ueberschuss an Permanganat wird mit schwefliger Säure zerstört, der Braunstein darin gelöst: die Säuren fallen nun ölig aus. Es wird in Aether aufgenommen, der Rest der gelblichen Lösung wird mit Soda ausgeschüttelt und ausgeäthert. Die Extrakte werden vereinigt, ergeben aber nach dem restlosen Abtreiben des Lösungsmittels und starker Kühlung keine feste Abscheidung. Da die Vakuumdestillation wieder den Siedeintervall 170—195° bei 10 mm lieferte, so wurde mit Semicarbazid-Chlorhydrat behandelt und ausserdem eine Acetylierung mit Essigsäureanhydrad und Natriumacetat versucht.

Es konnte wieder eine kleine Menge unsere alten Semicarbazons von Smp. 195—196° isoliert werden.

Eine Acetylierung gelang nicht. Mit 25%-iger methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad erwärmt, verfärbte sich die Lösung ins Gelbe. Etwas Brauchbares konnte nicht isoliert werden.

Diese Acetylierung wurde versucht, um eine eventl. gebildete Dihydrooxysäure im Sinne Semmlers[1]) zu charakterisieren:



(aus dieser Säure hatte Semmler mittels Chromsäure die β-Methyl-adipinsäure bekommen).

Wir gingen nun über zur

Weiteroxydation mit Chromsäure.

3 gr eines — wie eben erwähnt behandelten — Säuregemisches wurden mit einem Ueberschuss an Eisssig versetzt und mit Chromsäuregemisch (in Etappen versetzt) am Rückflus auf dem Wasser-

[1]) B. 26, 2257 (1893).

bad erhitzt bei öfterem kräftigem Umschütteln bis zu dunkelgrüner Färbung des Gemisches.

Nachdem das Oxydationsmittel rasch verbraucht war, erhitzte man mit weiteren 6 gr der Mischung noch etwa eine Stunde. Nun gab man Wasser dazu und ätherte nach vorheriger Entsäuerung mit Sodalösung gut aus.

Die Destillation unter 10 mm Druck gab zu etwa einem Drittel eine feste Säure, die aus Wasser umkristallisiert bei 82° schmilzt und aus Benzol-Chloroformgemisch mit 86° herauskommt. Es war β-Methyl-adipinsäure.

Die Hauptmenge des Oeles blieb — auch in der Kälte — ein dickes, gelbes Oel. Etwa die Hälfte davon gab wieder unser Semicarbazon von Smp. 195—196°.

Hier sei gleich eingeschaltet: Da wir die Natur unserer Ketosäure nicht sicher erkennen konnten, so untersuchten wir nebenbei unser verwendetes reine Citronellal auf sein Verhalten gegen Permanganat.

Gearbeitet wurde unter denselben Bedingungen wie bei unsern ungesättigten Ketonen.

Oxydation von Citronellal mit Permanganat.

Unter den von uns benützten Bedingungen (s. v.) und ohne Nachoxydieren mit Chromsäure[1]) bekamen wir wieder

a) β-Methyl-adipinsäure (84—86°),

b) dieselbe Ketosäure mit demselben Semicarbazon wie bei unsern Ketonoxydationen,

c) und eine kleine Menge derselben in Soda unlösl. Fraktion vom Kp_{10} = 130—140° wie bei den Ketonoxydationen (s. v.)

In einem: Genau dieselben Produkte bei der Citronellaloxydation wie bei derjenigen der ungesättigten Keton I und II.

In der kleinen Fraktion Kp_{10} = 130—140°, die sich als in Soda unlöslich erwies, vermuteten wir einen Lakton. Die Fraktion wurde nochmals in Aether aufgenommen und dieser Aetherauszug tüchtig mit Soda ausgeschüttelt.

Bei abermaliger Destillation blieb der Siedepunkt derselbe. Ein Semicarbazon war aus dieser Fraktion — auch nach über 2-wöchentlichem Stehenlassen mit Semicarbazid-Chlorhydrat nicht zu bekommen. Unsere Analysenzahlen für C und H waren wohl übereinstimmend, aber sie konnten nicht in den Möglichkeiten der errechneten Lactone untergebracht werden.

[1]) Tiemann und Schmidt, B. 29, 908 (1896).

Oxydation unserer ungesättigten Ketone mittels Ozon.

10 gr Keton wurden in 100 gr trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und pro Gramm eine Stunde unter Eiskühlung ozonisiert. Die gelbgrüne Lösung wurde nachher mit etwa denselben Volumen Wasser versetzt und ungefähr eine Stunde auf siedendem Wasserbade gekocht zur Zersetzung der Ozonide. Der Sauerstoff entwich in grossen Blasen. — Es wurde nun mehrere Male mit Natriumbicarbonat und Wasser durchgeschüttelt, vermittels der Wasserdampfdestillation wurden evtl. gebildete Ketone oder Aldehyde mitsamt dem Tetrachlorkohlenstoff abgeblasen. Es ging ein Oel über mit starkem, ausgeprägt aromatischem Geruch.

Im Destillationskolben bleiben die Natriumsalze evtl. Säuren gelöst zurück.

Die Flüssigkeitsmenge im Destillationskolben wurde bis fast zur Trockne eingedampft und durch Ansäuren die Säuren frei gemacht. Bei der Destillation unter 10 mm Druck geht ein dickes Oel über, das in der anhängenden « Säbelvorlage » sofort fest wurde. Der Destillationsrückstand enthielt sehr viel Harz.

Die mit Wasser herausgelösten Kristalle kamen nach Tagen aus diesem heraus und zeigten dann den Smp. 78—79°. Nach nochmaligem Destillieren bildeten sie Kristalle aus Benzol-Chloroformgemisch: weisse, feine Nadeln von Smp. 88—89°. Der Mischschmelzpunkt mit β-Methyl-adipinsäure gibt keine Depression.

Acetonsuperoxyd konnten wir bei der Zersetzung der Ozonide keines nachweisen.

Die Untersuchung des wohlriechenden, in Aether löslichen Wasserdampfdestillats musste in der Folge aufgegeben werden. Diese Substanz destilliert in einem Intervall von

$$Kp_{10} = 110—165^{0}$$ als leicht bewegliches Oel,

das zunächst farblos ist, sich aber bald dunkler färbt. Diese Fraktion gab schwache Aldehydreaktionen.

Es lagen hier anscheinend ähnliche Verhältnisse vor, wie sie schon Harries und Himmelmann[1]) fanden. Auch diese Autoren verzichteten darauf, hier weitere Untersuchungen anzustellen.

[1]) Harries und Himmelmann, B. 41, 2187 ff. (Ozonisation von Citronellal).

II.

Ueber die Darstellung

von

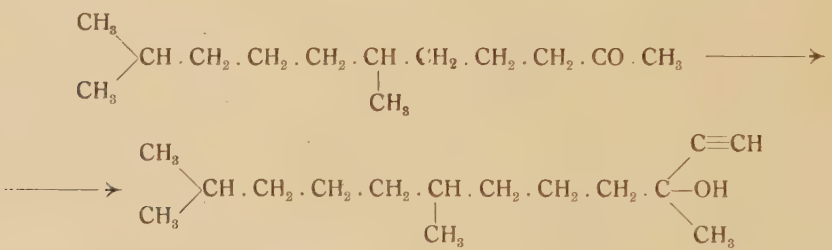
Hexahydro-Pseudojonon-Aethinyl-Carbinol

und die Umlagerung desselben in einen ungesättigten Körper von Aldehyd- oder Keton-Charakter.

---

1. Hexahydro-Pseudojonon-aethinyl-carbinol.

Ausgansprodukt : Das Hexahydro-Pseudojonon, dargestellt durch die katalytische Hydrierung unserer unges. Ketone I und II (s. vorne):



Das Carbinol wurde dargestellt nach den Angaben von Locquin und Sung[1]):

Zur Bildung des Natriumketons werden jeweils Portionen von 50 gr reinem Keton mit 12—13 gr aufs feinste gepulvertem Natriumamid 5—6 Stunden — wie angegeben — behandelt. Eine leichte Eiskühlung ist zu Beginn der Reaktion angebracht zur Verhütung von Kondensationen.

Die Lösung ist zuletzt dunkelrot gefärbt. In diese Lösung leitet man Acetylen unter Druck — wobei auf die Schüttelmaschine gegeben wird — bis zur Sättigung ein. Die Aufnahme erfolgte sehr rasch unter einem Druck von ungefähr 50 cm Quecksilbersäule und war gewöhnlich in längstens einer halben Stunde beendet. — Man lässt im Ganzen zwei Stunden auf der Schüttelmaschine in Bewegung, dann wird abgequetscht und über Nacht im Kälteschrank stehen gelassen. — Sollte sich zeigen, dass am

[1]) C. r. (1922) t. 174 p. 1427. Bull. Soc. chim. (1924) t. 35 p. 597.

andern Morgen kein Ueberdruck mehr im im Reaktionsgefäss vorhanden ist, so kann nochmals Acetylen eingepresst werden. Dies war aber nie nötig.

Nun wird im Scheidetrichter auf Eis gegeben, mit verd. Salzsäure gewaschen, die wässrige Lösung des öfteren mit Aether ausgezogen und die vereinigten Aetherextrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde — um etwa noch anhaftendes Keton herauszuholen — über Nacht mit Bisulfitlösung geschüttelt. Eine feste Bisulfitverbindung entstand jedoch nie. Das vom Bisulfit abgetrennte Oel wird mit Sodalösung gewaschen, ausgeäthert und getrocknet.

Die Vakuumdestillation ergab Folgendes:

I. Fraktion: $Kp_{10} = 128—135^0$,
II. Fraktion: $Kp_{10} = 135—148^0$.

Keine dieser zwei Fraktionen ergab ein Semicarbazon, welches auf das Vorhandensein von Keton würde schliessen lassen. Durch mehrfaches Fraktionieren konnte der Acetylenalkohol rein bei

$$Kp_{10} = 139—143^0$$

erhalten werden.

Ausgehend von 50 gr Keton erhielten wir durchschnittlich 35—40 gr reinen Acetylenalkohol. Im Allgemeinen schwankten die Ausbeuten zwischen 65 und 70% der Theorie.

Das Acetylencarbinol wurde des weiteren auf seine Reinheit folgendermassen geprüft:

1. Das gründlichste Behandeln mit Bisulfit förderte kein Keton mehr zu Tage.
2. Eine Probe wurde mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat in verdünnter alkoholischer Lösung behandelt. Selbst nach 14 Tagen war keine Spur eines Ketonsemicarbazons zu finden. Beim Verdünnen mit Wasser fiel der unveränderte Acetylenalkohol wieder aus.

Um volle Sicherheit zu haben, wurde das Reaktionsgemisch mit Natriumbicarbonat möglichst genau neutral gemacht und dann mit Wasserdampf destilliert. Nun wurde einerseits der überdistillierte Acetylenalkohol regeneriert und gewogen und andererseits der Rückstand im Destillantionskolben nach dem Erkalten gewogen und der Schmelzpunkt bestimmt.

Es ergab sich, dass keine Spur Semicarbazon vorhanden war. Der Kolbenrückstand lieferte einen Schmelzpunkt, der ungefähr bei 248° lag, erwies sich also als Hydrazodicarbonsäureimid: $NH_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$. Diese letztgenannte Verbindung bildet sich aber nur in minimaler Menge. — Der Acetylenalkohol fand sich regeneriert in fast quantitativer Ausbeute wieder.

Silberverbindung des Carbinols.

Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wurde ein öliges Silbersalz erhalten, das — auf dem Wasserbad erwärmt — sehr rasch gelb und fest wurde. Schön pulvrig konnte es jedoch nicht herausgebracht werden.

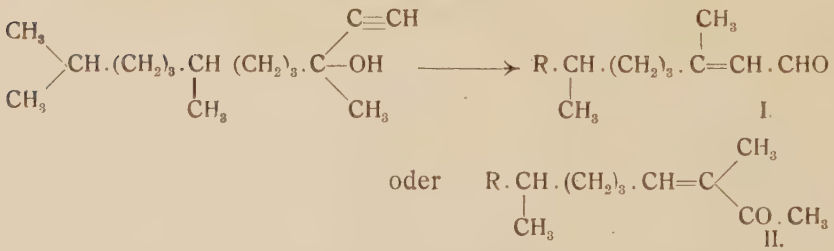
Mit einer Rhodanammoniumlösung im Scheidetrichter geschüttelt, lieferte es den Acetylenalkohol wieder zurück.

Benzoesäure-Ester des Carbinols.

Durch die Darstellung dieses Esters hofften wir noch eine Reinigungsmethode für das Acetylencarbinol in die Hand zu bekommen. Jedoch sollte dies an der Schwerveresterbarkeit des tertiären Carbinols scheitern.

Es wurden 8 gr Carbinol im Ueberschuss von Pyridin gelöst (1½ Mol.). Unter leichter Kühlung wurden nun 12 gr Benzoylchlorid zugetropft. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich bald rosarot und schied Pyridinchlorhydrat ab. Man lässt nun über Nacht stehen, erhitzt dann auf dem Wasserbad 1½ Stunden, lässt abermals stehen und gibt dann auf Eis. Es wird mit Salzsäure gewaschen und nachher der Aetherauszug mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Magnesiuusulfat wird fraktioniert. Ganz rein konnte das Benzoat nicht erhalten werden, da sich immer kleinste Mengen von Benzonsäure abspalteten. Immerhin konnte nach viermaliger Rektifikation der Siedepunkt festgelegt werden: $Kp_{12} = 190^0$.

Umlagerung des Hexahydro-Pseudojonon-aethinylcarbinols mittels Ameisensäure.



Eine längere Versuchsreihe brachte zunächst einmal Klarheit darüber, welches die günstigsten Bedingungen sind, unter denen die Ameisensäure auf auser Carbinol einzuwirken hat.

Das Arbeiten mit verdünnter Ameisensäure brachte schlechteste Ausbeuten an Umlagerungsprodukt und schied deshalb von vornherein aus.

Es wurde also nun mit 86%-iger Säure gearbeitet. Die Variationen mit der Säuremenge — beginnend mit der halben Gewichtsmenge (gegen das Carbinol) und ansteigend bis zum 8-fachen des Carbinolgewichtes an Ameisensäure — ergaben, dass die 8-fache Menge angewandter Ameisensäure das Beste ist, wenn der Acetylenalkohol jeweils von 10 zu 10 gr. verarbeitet wird. Die Ausbeuten werden dabei durch gleichzeitiges Turbinieren gesteigert.

Ausführung des Versuchs.

Die Appartur ist auf einem Baboschen Trichter angebracht und ist mit einem gut gehenden Rührer mit Oelverschluss versehen. Zu 10 gr Carbinol gibt man die 8-fache Gewichtsmenge an unverdünnter 86%-iger Ameisensäure. Unser Carbinol löst sich dabei (u. auch später) nicht in der Säure.

Nun wird langsam angeheizt und turbiniert. Sowie das Reaktionsgemisch zum Kochen beginnt, wird das Rührwerk abgestellt und der Brenner weggenommen; man beobachtet regelmässig ein schönes spontanes Aufkochen, das sich aus «eigener Kraft» fast 5 Minuten auf gleicher Höhe hält. Nun wird der Rührer wieder eingeschaltet und eine Stunde weitergekocht.

Die Flüssigkeit färbt sich bald rotviolett. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und das ganze erschöpfend ausgeäthert. Der Extrakt wird unter Eiskühlung mit Sodalösung gründlich durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Das Bild der Destillation unter 10 mm Druck war folgendes:

I. Fraktion: 128—137°,
II. Fraktion: 137—157°.

Beide Fraktionen mit Semicarbazid-Chlorhydrat behandelt, gaben einen Erfolg: Fraktion I bildet um etwa 1/3 mehr Semicarbazon als Fraktion II. — Das Siedeintervall wurde zusammengedrückt auf

$$Kp_{10} = 132—148°.$$

Die Ausbeute an Rohöl — ausgehend von 10 gr Carbinol — kam so auf durchschnittlich 7—8 gr Umlagerungsprodukt. Das meiste ging an Harz verloren.

Da die Siedezahlen von Carbinol und Umlagerungsprodukt ineinanderlaufen, so musste letzteres mittels Semicarbazid-Chlorhydrat herausgeholt werden. Die durchschnittlichen Ausbeuten betrugen 57,7% an reinem Körper, im günstigsten Fall kam eine Ausbeute von 62% heraus.

Durch Zersetzung des Semicarbazons mit dreimal der berechneten Menge Oxalsäure erhielten wir das reine Oel vom $Kp_{10} = 147°$, farblos, leicht beweglich, ohne charakteristischen, aber

frischen Geruch, leicht löslich in organischen Solventien und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Der Körper gibt die Aldehydnachweise mit fuchsinschwefliger Säure und mit Silber in ausgezeichneter Weise. Besonders ersterer Nachweis ist in die Augen fallend. Mit Bisulfit gibt der Körper Spuren, aber nichts Ausgeprägtes.

0,1563 gr Substanz gaben 0,4600 gr CO_2 und 0,1731 gr H_2O,

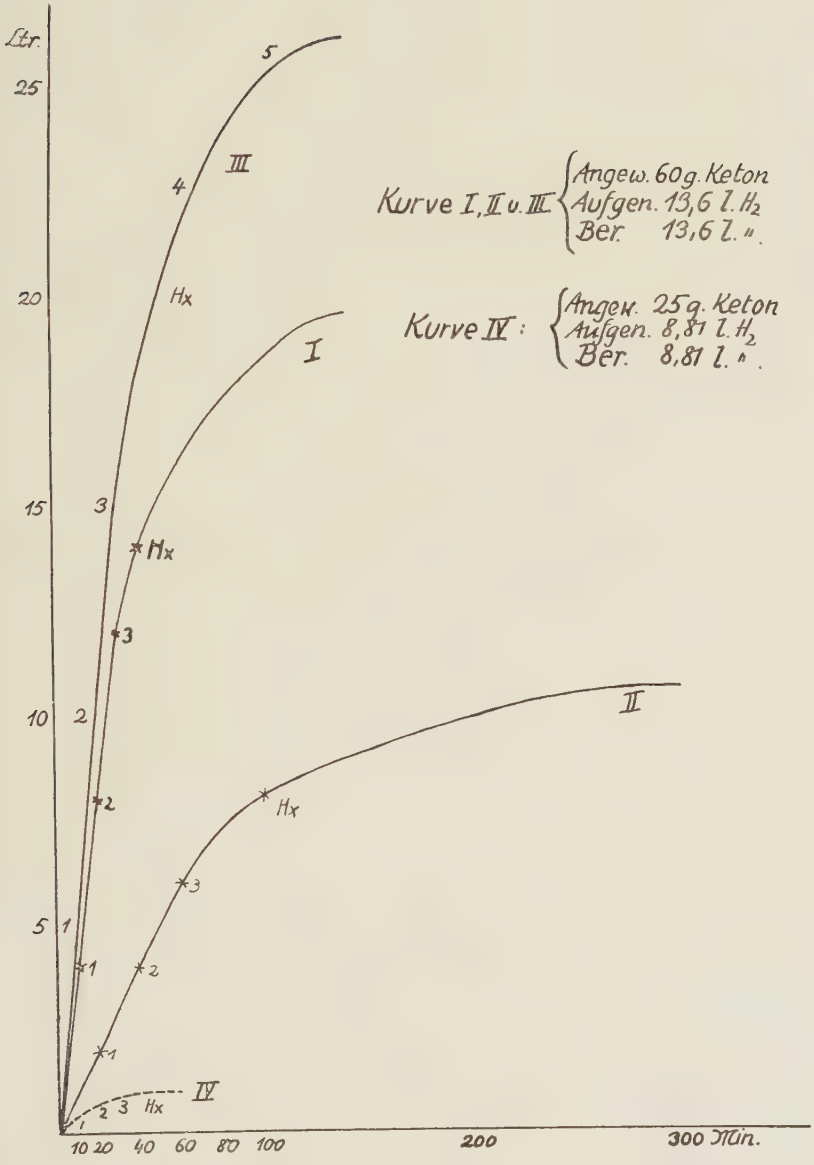
$C_{15}H_{28}O$: Ber. C = 80,31%, H = 12,49%,
Gef. C = 80,26%, H = 12,39%.

Das Semicarbazon — dargestellt aus wässrig-alkoholischer Lösung — kommt nach dem Zugeben von Kaliumacetat heraus. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigt es sich in hübschen, langen, seidenglänzenden Nädelchen, die sich öfters zu Fächern oder Igeln vereinigen.

Dieses Semicarbazon erwies sich — bei gründlichster fraktionierter Kristallisation — als vollkommen einheitlich.
Smp.: 132—133°.

3,860 mg Substanz gaben 0,5978 ccm N_2 (24°, 715 mm),

$C_{16}H_{31}O.N_3$: Ber. N = 14,94%, Gef. N = 15,03%.


Ltr.
25
20
15
10
5
5
4
III
Hx
I
3
Hx
3
2
2
1
1
1
2
3
II
Hx
3
2
1
IV
1 2 3 Hx
10 20 40 60 80 100
200
300 Min.
Kurve I, II u. III { Angew. 60 g. Keton
Aufgen. 13,6 l. H2
Ber. 13,6 l. "
Kurve IV: { Angew. 25 g. Keton
Aufgen. 8,81 l. H2
Ber. 8,81 l. "

ANHANG.

Einige Untersuchungen über den engeren Verlauf der katalytischen Hydrierung unserer ungesättigten Ketone mit Wasserstoff und Nickel.

Mit Ausnahme der Aenderung der Geschwindigkeit bei diesen katalytischen Hydrierungen wurden alle anderen Bedingungen möglichst vollständig gleich gehalten.[1])

Ausgewertet wurden 20 Hydrierungen und die Resultate in Kurven niedergelegt.

Der erste Acceptor des Wasserstoffs ist immer ganz allein — wie vorauszusehen war — die eine der doppelten Bindungen. Jedenfalls die in α, β-Stellung zur Carbonylgruppe befindliche.

Kurven-Diskussion.

Kurve I zeigt den normalen Verlauf der Wasserstoff-Aufnahme, berechnet auf die beiden doppelten Bindungen. Bis Punkt 3 erfolgt eine äusserst rasche Absorbtion, wobei das Kurvenbild in einer Geraden verläuft (auch aus den folgenden Kurvenbildern ersichtlich), dann ergibt sich stets bei 3 ein deutlicher Knickpunkt: Hier ist wohl die erste Doppelbindung praktisch hydriert. Bei Hx ist die Hälfte der für 2 Doppelbindungen berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen.

Kurve II zeigt den Verlauf der Reaktion mit einer einzigen Unterbrechung beim Punkt Hx nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff. Die Unterbrechung dauerte 14 Stunden. Die Untersuchungen des Reaktionsproduktes bei Hx ergab zwischen 40—50 % schwankende Ausbeuten an gesättigtem Keton. Herausgeschafft wurde das Keton einmal durch die Bisulfitverbindung, dann aber auch durch die Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat.

Bei der Einwirkung von Bisulfitlösung muss — unter Zugabe von wenig Alkohol — mindestens zwei Tage geschüttelt werden.

Die Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat muss über 3—4 Tage erfolgen.

Die verbleibenden restlichen 50—60 % an Reaktionsprodukt erwiesen sich in der Hauptsache als ungesättigte Anteile, was durch das Verhalten gegen Permanganat und Brom klar zum Aus-

[1]) S. auch H. Rupe, Helv. 1 (1918) 453 ff.

druck kam. Durch fraktionierte Destillation mittels unserer Widmer-Kolonne konnte bei 126—128° (10 mm) der sekundäre, gesättigte Alkohol herausdestilliert werden in einer Ausbeute von durchschnittlich 12—15 %, bezogen auf das Gesamt-Reaktionsprodukt. Aus dieser Fraktion konnte jeweils mit Beckmann'scher Oxydationsmischung das gesättigte Keton erhalten werden.

Kurve III: Hier sehen wir drei Unterbrechungen, bei Hx wieder 14 Stunden, bei 4) und 5) je zwei Stunden. Hier zeigten die Untersuchungen nach dem Einleiten von 2 Mol Wasserstoff eine Ausbeute an gesättigtem Keton von 80 % und nur etwa 5 % an sekundärem Alkohol maximal.

Kurve IV zeigt keine Unterbrechungen, aber Beimengung von Stickstoff zum Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3. Hier ergab die Untersuchung nach Beendigung der Aufnahme des Wasserstoffs für zwei doppelte Bindungen, dass die Ausbeute an gesättigtem Keton auf mindestens 90% gestiegen war. Die Bildung des sekundären Alkohols wurde praktisch vollständig unterbunden.[1])

[1]) Diese Kurve kommt bei einheitlichem Masstab im graphischen Bild so klein zum Ausdruck, weil — da die Reaktion in einem Tag ohne Unterbrechung beendet sein musste — die Substanzmenge verringert werden musste.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Darstellung zweier raumisomerer Citronellal-Acetone.
2. Charakterisierung der beiden Stereoisomeren durch Derivate und die Untersuchung der optischen Eigenschaften.
3. Beweis der Struktur-Identität der beiden ungesättigten Ketone durch die Semicarbazid-Semicarbazone.
4. Beiträge zur Spaltung von Derivaten derart ungesättigter Ketone, im Besonderen der Oxime.
5. Darstellung eines Phenylkohlenwasserstoffs, des 2-Phenyl-6.11-dimenthyl-decatriens.
6. Festlegung der Anzahl der doppelten Bindungen der isomeren Ketone vermittels quantitativer Bromtitration, quantitativen Verhaltens gegen Permanganat und durch die quantitative Aufnahme von Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Nickel zum gesättigten Keton.
7. Konstitutionsbestimmung der stereoisomeren Ketone durch Oxydation :

   a) mit Kaliumpermanganat,
   b) mit Ozon

   und Untersuchung der Orydationsprodukte — u. a. auch durch eine vergleichende Oxydation unseres Ausgangsaldehydes mit Kaliumpermanganat.
8. Darstellung des Mono-Semicarbazons und des Oximes des gesättigten Ketons, der Bisulfitverbindung und des Phenyl-Magnesiumbromid-Derivates zum entsprechenden Alkohol.
9. Zwei neue Darstellungsarten des Hexahydropseudojonons

   a) durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff und Nickel unter Druck (ausgef. von H. K. Engel),

   b) durch Kondensation von Dihydrocitral mit Aceton zum einfach ungesättigten Keton — das als Semicarbazid-Semicarbazon charakterisiert wurde — und katalytische Hydrierung desselben zum Hexahydropseudojonon.

10. Darstellung des dem gesättigten Keton entsprechenden sekundären Alkohols, dem Tridecanol-2-sekd.-6.11-dimethyl-undecanol, bei der katalytischen Hydrierung unserer ungesättigten Ketone und Charakterisierung desselben durch seinen Acetylester.
11. Isolierung des bei der katalytischen Hydrierung der ungesättigten Ketone entstandenen Pinakons — ein Glykol von der Summenformel $C_{26}H_{54}O_2$.
12. Darstellung des Acetylencarbinols, ausgehend vom Hexahydropseudojonon und Charakterisierung desselben durch das Silbersalz und den Benzoylester.
13. Umlagerung des Acetylencarbinols mittels Ameisensäure und Charakterisierung des Umlagerungsproduktes durch das Semicarbazon.

VITAE.

Geboren am 22. Oktober 1900 in Bissingen-Enz in Württenberg als Sohn des Richard Haecker, Fabrikant, und seiner Frau Julie geb. Ulrich.

Zuerst besuchte ich die Volksschule meines Geburtsortes, dann die Ober-Realschule in Ludwigsburg. Dort Abitur im Juni 1918. Am 1. Juli 1918 Einzug zum Militärdienst und Entlassung aus demselben am 7. Januar 1919.

Meine erste Immatriculation erfolgte in Tübingen, Herbst 1919. Nach anfänglichem Studium der Medizin wandte ich mich bald der Chemie zu und schloss meine anorganisch-praktischen Arbeiten unter W. Wislicenus in Tübingen ab.

Dort im Sommer-Semester 1921 physikalisch-chemisches Vorexamen unter Magnus.

Durch den Tod meines Vaters und die Zeitumstände hatte ich vorerst im väterlichen Geschäft — Maschinen-Fabrik G. F. Grotz in Bissingen-Enz — eine kaufmännische Lehrzeit zu beginnen, die von nun an meinem Studium nebenher laufen sollte.

Dies zunächst bis zur Immatrikulation in Freiburg i. Br., Ostern 1922.

Dort erstes Verbandsexamen unter H. Wieland und Abschluss der organisch-praktischen Arbeiten.

Sommer 1924 Immatrikulation in Giessen mit nur sehr kurzer praktischer Laboratoriumsarbeit, dann Weiterführung meiner kaufnännischen Tätigkeit vom 1. August 1924 bis 1. März 1927.

Im Sommer-Semester 1927 Immatrikulation in Basel und Ablegung des 2. Examens unter H. Rupe. Dann Beginn der Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe, die ich im Sommer 1930 abschloss.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktikas der Herren Professoren und Dozenten :

in Tübingen : Bülow, Heidenhain, Kliegel, Magnus, Paschen, Thierfelder und W. Wislicenus ;

in Freiburg i./Br. : Freudenberg, Lecher, Madelung, Schwarz und H. Wieland;

in Giessen : Brand, E. Elbs, König;

in Basel : A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Rupe, G. Senn.

Ich danke allen diesen Herren für ihre Bemühungen — im Besonderen meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. H. Rupe, für seine stets fördernde Unterstützung mit Rat und Tat.